

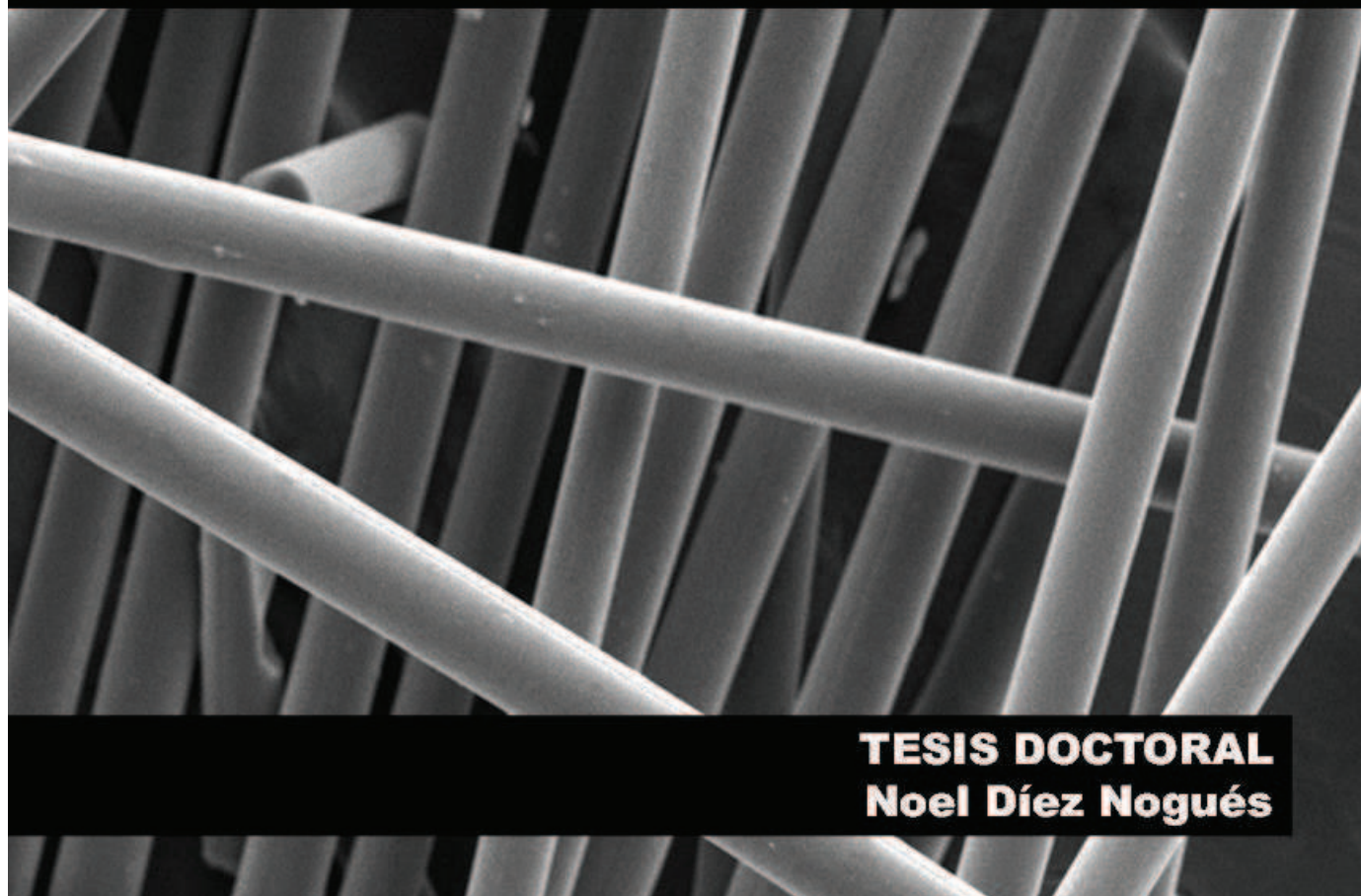


Universidad de Oviedo
Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

Preparación y activación de fibras a partir de breas de aceite de antraceno



TESIS DOCTORAL
Noel Díez Nogués



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

PREPARACIÓN Y ACTIVACIÓN DE FIBRAS A PARTIR
DE BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO

TESIS DOCTORAL

NOEL DÍEZ NOGUÉS

MAYO 2013



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

PREPARACIÓN Y ACTIVACIÓN DE FIBRAS A PARTIR
DE BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO

TESIS DOCTORAL

Dr. Marcos José Granda Ferreira

Dra. Patricia Álvarez Rodríguez

A mis padres

Índice

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	II
ABSTRACT.....	II
<u>1. INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	1
1.1. LA FIBRA DE CARBONO	3
1.2. PRECURSORES DE FIBRA DE CARBONO	4
1.3. BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO	7
1.3.1. Obtención	7
1.3.2. Características	9
1.4. PREPARACIÓN DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE BREAS	9
1.4.1. Adecuación de la brea	10
1.4.2. Hilado	11
1.4.3. Estabilización	13
1.4.4. Carbonización y grafitización	15
1.5. APLICACIONES DE LAS FIBRAS DE CARBONO	16
1.6. FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS	18
1.5.1. Textura porosa	19
1.5.2. Química superficial	20
1.5.3. Métodos de activación	21
1.7. APLICACIONES DE LAS FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS	25
<u>2. OBJETIVOS</u>.....	27
<u>3. PARTE EXPERIMENTAL</u>.....	31
3.1. MATERIALES DE PARTIDA	33
3.2. DOPADO DE BREAS CON NAFTENATO DE COBALTO	33
3.3. ADITIVACIÓN DE BREAS CON RESINAS NITROGENADAS	34

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS BREAS	35
3.4.1. Determinación del punto de reblandecimiento	35
3.4.2. Análisis inmediato y elemental	35
3.4.3. Determinación de la solubilidad en tolueno y N-metil-2-pirrolidona	36
<i>3.4.3.1. Solubilidad en tolueno</i>	36
<i>3.4.3.1. Solubilidad en N-metil-2-pirrolidona</i>	36
3.4.4. Microscopía óptica de luz polarizada	37
3.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	37
3.4.6. Cromatografía de exclusión molecular (SEC)	38
3.4.7. Espectroscopía de fluorescencia ultravioleta (UV-F)	38
3.4.8. Análisis termogravimétrico	38
3.4.9. Ensayo de estabilidad térmica	39
3.4.10. Determinación de la viscosidad aparente	39
3.5. PREPARACIÓN DE FIBRAS DE CARBONO	40
3.5.1. Hilado	40
3.5.2. Estabilización	41
3.5.3. Carbonización	41
3.6. ACTIVACIÓN DE LAS FIBRAS	41
3.6.1. Activación química	41
3.6.2. Activación catalítica	42
3.7. AMONIZACIÓN DE LAS FIBRAS	43
3.8. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS	43
3.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
3.8.2. Análisis elemental	44
3.8.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	44
3.8.4. Análisis termogravimétrico	45
3.8.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	45
3.8.6. Difracción de rayos X	45
3.8.7. Medida de pH	46
3.8.8. Adsorción de gases	46
3.8.9. Resistencia a tracción	48
3.9. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE CO₂	49

3.9.1. Isotermas de adsorción de CO ₂	49
3.9.2. Adsorción de CO ₂ en termobalanza	50
3.10. ENSAYO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE SO ₂	51
<u>4. FIBRAS DE CARBONO ISÓTROPAS A PARTIR DE BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO.....</u>	53
4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO	56
4.1.1. Parámetros normalizados y características químico-estructurales	56
4.1.2. Comportamiento térmico	62
4.1.3. Comportamiento reológico	64
4.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE HILADO	66
4.2.1. Efecto de la temperatura	66
4.2.2. Efecto de la presión de extrusión y la velocidad de bobinado	68
4.2.3. Efecto del diámetro del orificio de extrusión (<i>espinerete</i>)	70
4.2.4. Condiciones óptimas de hilado para breas de aceite de antraceno	71
4.3. ESTABILIZACIÓN Y CARBONIZACIÓN DE LAS FIBRAS VERDES	73
4.3.1. Efecto de la estabilización en la composición química de las fibras	74
4.3.2. Efecto de la estabilización/carbonización en el diámetro de las fibras	81
4.3.3. Resistencia a tracción de las fibras de carbono	82
4.3.4. Optimización del perfil temperatura-tiempo de estabilización y su efecto sobre las propiedades mecánicas de las fibras	83
4.4. CONCLUSIONES	88
<u>5. ACTIVACIÓN QUÍMICA DE FIBRAS CARBONIZADAS Y FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR.....</u>	91
5.1. EFECTO DEL AGENTE ACTIVANTE EN LAS FIBRAS CARBONIZADAS	94
5.1.1. Activación con KOH	94
5.1.2. Activación con NaOH	100

5.1.3. Comparación entre KOH y NaOH como agentes activantes de fibras carbonizadas	105
5.2. EFECTO DEL AGENTE ACTIVANTE EN LAS FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR	106
5.2.1. Activación con KOH	107
5.2.2. Activación con NaOH	111
5.2.3. Comparación entre KOH y NaOH como agentes activantes de fibras estabilizadas sin carbonizar	115
5.3. COMPARACIÓN ENTRE LA ACTIVACIÓN DE FIBRAS CARBONIZADAS Y FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR	116
5.4. CONCLUSIONES	118
<u>CAPÍTULO 6. FIBRAS DE CARBONO MICRO-MESOPOROSAS A PARTIR DE BREAS DOPADAS CON NAFTENATO DE COBALTO.....</u>	121
6.1. DOPADO DE LA BREA	125
6.2. EFECTO DEL NAFTENATO DE COBALTO EN LAS FIBRAS DE CARBONO	126
6.3. EFECTO DEL CONTENIDO EN COBALTO EN LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE LAS FIBRAS DE CARBONO DOPADAS	132
6.4. TEXTURA POROSA DE LAS FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS	133
6.5. CONCLUSIONES	139
<u>CAPÍTULO 7. FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS ENRIQUECIDAS EN NITRÓGENO.....</u>	141
7.1. AMONIZACIÓN DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS	145
7.1.1. Morfología y estructura química de las fibras de carbono activadas enriquecidas en nitrógeno	146
7.1.2. Estructura porosa de fibras de carbono activadas enriquecidas en nitrógeno	148
7.2. AMONIZACIÓN DE FIBRAS ESTABILIZADAS	151
7.2.1. Estructura química de las fibras estabilizadas enriquecidas en nitrógeno	151

7.2.2. Estructura porosa de las fibras estabilizadas enriquecidas en nitrógeno	153
7.3. FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS PROCEDENTES DE BREA ADITIVADA CON RESINAS NITROGENADAS	156
7.3.1. Hilado de las breas	162
7.3.2. Activación química de las fibras de carbono enriquecidas en nitrógeno	164
7.3.2.1. Estructura química de las fibras enriquecidas con nitrógeno y activadas químicamente	164
7.3.2.2. Textura porosa de las fibras enriquecidas con nitrógeno y activadas químicamente	169
7.4. ESTUDIO DEL pH DE FIBRAS ACTIVADAS CON ALTO CONTENIDO EN NITRÓGENO PREPARADAS POR LAS DISTINTAS VIAS	173
7.5. CONCLUSIONES	175
<u>CAPÍTULO 8. FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS PARA LA ADSORCIÓN DE CO₂</u>	177
8.1. FIBRAS ACTIVADAS OBTENIDAS A PARTIR DE FIBRAS CARBONIZADAS Y DE FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR	181
8.2. FIBRAS ACTIVADAS ENRIQUECIDAS EN NITRÓGENO	188
8.3. SELECTIVIDAD DE LAS FIBRAS	194
8.4. REGENERABILIDAD DE LAS FIBRAS	198
8.5. CONCLUSIONES	200
<u>CAPÍTULO 9. FIBRAS ACTIVADAS COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE SO₂</u>	203
9.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FIBRAS MICROPOROSAS	208
9.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FIBRAS MICROPOROSAS NITROGENADAS	216
9.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE FIBRAS MICRO-MESOPOROSAS	222

9.4. CONCLUSIONES	227
<u>10. CONCLUSIONES GENERALES</u>	229
ANEXO - PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTE	
TRABAJO	233
Artículos en revistas internacionales	235
Comunicaciones a congresos internacionales	235
Comunicaciones a congresos nacionales	236

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a los Dres. Marcos Granda y Patricia Álvarez, directores de este trabajo, por acogerme en su grupo de investigación y por su gran ayuda en la discusión de resultados y sus consejos en la escritura de esta memoria. A ellos les agradezco también todo lo que he aprendido durante estos años.

A la Unión Europea, por la financiación del proyecto en el que se enmarca este trabajo (Proyecto RFCS EUROFIBRES. Ref. RFC-PR-08008).

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitir la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente a los directores de este centro durante el tiempo que permanecí en él, los Dres. Carlos Gutiérrez y Juan Manuel Díez (Tascón).

A la Dra. Rosa Menéndez, por su inestimable ayuda y en especial por la revisión de esta memoria.

A los Dres. Ricardo Santamaría, Clara Blanco y Zoraida González, por su colaboración y sus valiosos consejos.

También quiero agradecer a la Prof. Grazyna Gryglewicz e Iwona Wróbel-Iwaniec (Wroclaw University of Technology, Polonia) su estrecha colaboración en la preparación de breas dopadas con cobalto y fibras amonizadas.

Al Prof. Amod Ogale, por acogerme en su grupo de investigación (Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Clemson, SC, EE.UU.), y al Dr. Young-Pyu Jeon y Meng Zhang por su asistencia y sus consejos en el manejo del equipo de hilado y del reómetro.

Al Dr. Jaime Viña, catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Oviedo, por aceptar ser el tutor de este trabajo y a Ana por su colaboración en los trámites y su cercanía.

A todos los compañeros que han pasado por el grupo de Materiales Compuestos: Cristina, Natalia, David, Ana, Patri B., Patri D., Silvia, Dani (a pesar de sus CD's), Antonio, Uriel, Matías, Alba e Isa, así como a otros compañeros del INCAR como Susi, Silvia, Belén...con los que compartí, además de trabajo, muy buenos ratos. Quiero dar las gracias de forma especial a Cristina, Natalia y David, tres personas "fuera de lo común" que se han hecho un hueco en mi vida fuera del laboratorio.

A mi madre, por su apoyo y su cariño, y a toda mi familia y amigos, por soportarme en mis momentos de estrés y por todo lo que aprendo de ellos cada día.

RESUMEN

En esta memoria se estudia la preparación de fibras de carbono y fibras activadas a partir de nuevos precursores como son las breas de aceite de antraceno.

La caracterización de las breas permitió obtener parámetros relevantes para su posterior transformación en fibra (temperatura de hilado, perfiles temperatura-tiempo de estabilización). El proceso de preparación de las fibras se optimizó con el fin de obtener altos rendimientos, pequeños diámetros y buenas propiedades mecánicas.

Las fibras de carbono se activaron químicamente, determinando el efecto de los distintos parámetros experimentales (tipo de agente activante, proporción agente/fibra y temperatura) sobre la porosidad desarrollada. Se estudió por primera vez la activación directa de fibras estabilizadas sin carbonizar y se establecieron las ventajas de esta metodología frente a la clásica de activación de fibras carbonizadas. Se prepararon, asimismo, fibras mesoporosas mediante activación catalítica a partir de breas dopadas con un nuevo precursor de catalizador, el naftenato de cobalto, estudiándose su efecto sobre la capacidad de hilado de la brea dopada y sobre la porosidad que desarrollan las fibras durante su activación catalítica.

Con el fin de aumentar la alcalinidad de las fibras, éstas se enriquecieron con nitrógeno mediante distintos métodos: tratamiento con amoníaco a temperaturas elevadas (amonización) tanto de fibras carbonizadas como de fibras estabilizadas y activación química de fibras con un alto contenido en nitrógeno, preparadas a partir de mezclas de brea con resinas. La amonización directa de fibras estabilizadas permitió realizar los procesos de carbonización, activación y enriquecimiento en nitrógeno en una sola etapa.

Una selección de las fibras activadas con distintas características se ensayó como adsorbente selectivo de CO₂ y como catalizador para la oxidación de SO₂, evaluándose en cada caso el efecto de la textura porosa y la química superficial en su comportamiento como adsorbente y como catalizador.

ABSTRACT

This work deals with the preparation of carbon fibers and activated fibers from a novel precursor (i.e. anthracene oil-based pitches).

A detailed characterization of the pitches has revealed their suitability for spinning without any pre-treatment. The pitches were successfully spun into fibers by means of a melt-spinning process and the operational parameters were optimized in accordance with the characteristics of the pitch and the possibilities of the equipment. Stabilization of the fibers was optimized in order to reduce the time required to produce them and to enhance their mechanical properties.

Highly microporous anthracene oil-based activated carbon fibers were prepared by chemical activation, and the effect of different experimental parameters (i.e., type and amount of activating agent and temperature) on porosity was studied. The direct activation of stabilized (not carbonized) fibers has also been described for the first time and the advantages of this new methodology over the classic activation of carbonized fibers have been highlighted.

Mesoporous fibers were also successfully prepared by the catalytic activation of fibers doped with a novel catalyst precursor (i.e. cobalt naphthenate) which had an unexpectedly beneficial effect on spinnability.

Nitrogen-enriched activated carbon fibers were prepared by treating the chemically activated carbon fibers with ammonia at high temperatures (ammonization). Stabilized fibers were also ammonized, which allowed carbonization, activation and nitrogen enrichment to be performed in a single step. The chemical activation of fibers from mixtures of pitch and nitrogen-enriched resins also yielded nitrogen-enriched activated carbon fibers. The contribution of the nitrogen species to the pH of the fibers was studied.

Some selected fibers were tested as adsorbents for the selective and reversible elimination of CO₂ and as catalysts for the oxidation of SO₂. At the same time, the effect of the porous texture and surface chemistry of the fibers on their capacity as adsorbents and catalysts was assessed.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. LA FIBRA DE CARBONO

La historia ha estado fuertemente influenciada por los materiales que cada sociedad ha sido capaz de producir y utilizar. En concreto, los materiales de carbono han contribuido de forma importante al desarrollo tecnológico durante los últimos 200 años, principalmente en el sector siderúrgico. Más recientemente, esta familia de materiales ha experimentado una rápida evolución, con el descubrimiento de materiales como la fibra de carbono, los composites carbono/carbono, los fullerenos, los nanotubos o el grafeno. Cada uno de estos materiales presenta unas propiedades mecánicas y físico-químicas especiales, que les confiere excelentes comportamientos como materiales estructurales y/o funcionales.

La fibra de carbono es uno de estos materiales de carbono que han sido comercializados con éxito. Desde que en 1950 la *Barnebey Chaney Company* y la *National Carbon Company* comenzaron a estudiar el uso de fibras de carbono obtenidas a partir de rayón, su protagonismo ha ido en aumento. En la actualidad, las fibras de carbono no sólo se comercializan como componentes de materiales estructurales sino que también se usan en otros campos como el de los adsorbentes, aplicación ésta en la que se premia sus propiedades texturales y de superficie.

Las fibras son materiales con una relación longitud/diámetro $>10/1$ y un diámetro $< 250 \mu\text{m}$. De entre todos los tipos de fibras que existen (naturales, poliméricas, de vidrio, metálicas, etc.), las fibras de carbono, con un contenido en el elemento carbono de al menos un 92 %, destacan por su ligereza ($\sim 1,75 \text{ g cm}^{-3}$), sus altas prestaciones mecánicas, su resistencia a los agentes químicos, su alta conductividad eléctrica y su alta resistencia térmica en atmósfera no oxidante. Tienen también una buena compatibilidad con otros materiales, con los que se puede combinar dando lugar a materiales compuestos^{1,2}.

¹ F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* **27**, 305 (1989).

² J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Fibras de carbón: Preparación y Aplicaciones*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante (1998).

El consumo de fibra de carbono puede utilizarse como un indicador socioeconómico del grado de desarrollo de una nación. Así, los mayores consumidores de fibra de carbono en la actualidad son Norteamérica (~ 35 %), Europa (~ 30 %) y Japón (~ 15 %), mientras que China, Taiwán, Bangladesh o Vietnam pueden considerarse como consumidores potenciales en un futuro cercano. Hoy en día, Japón es el único país con una producción de fibra de carbono capaz de satisfacer su mercado interno. Por el contrario, en Europa solamente una compañía (SGL) produce fibras de carbono con tecnología europea.

Existen varias clasificaciones de las fibras en función de su origen, tratamiento aplicado o prestaciones mecánicas. Atendiendo a ésta última, las fibras de carbono pueden ser clasificadas en i) fibras de carbono de altas prestaciones y ii) fibras de carbono de uso general.

Las *fibras de carbono de altas prestaciones* pueden ser a su vez de alto módulo de Young (preparadas a partir de un precursor grafitizable como la brea de mesofase y que presentan módulos elásticos >350 GPa), y de alta tensión de rotura (preparadas mayoritariamente a partir de poliacrilonitrilo (PAN) y con una resistencia a tracción >2500 MPa). La fabricación de fibras de carbono de altas prestaciones lleva asociado un alto coste de producción, lo cual restringe su uso a aquellas aplicaciones en las que sus propiedades priman sobre el coste del material (sector aeronáutico, etc.).

Las *fibras de carbono de uso general* son fibras con buenas propiedades mecánicas, aunque inferiores a las de las fibras de altas prestaciones. Estos materiales se preparan a partir de precursores más económicos, como breas isótropas (ver apartado 1.2) o resinas y su coste de producción es más bajo, con lo que despiertan un creciente interés tanto en ciencia como en industria².

1.2. PRECURSORES DE FIBRA DE CARBONO

La obtención de fibras de carbono requiere la utilización de un precursor con alto contenido en carbono. La elección del precursor condicionará tanto las propiedades

mecánicas y fisicoquímicas como el precio de las fibras obtenidas y, por tanto, también su campo de aplicación.

Los productos comerciales basados en fibra de carbono utilizan, fundamentalmente, poliacrilonitrilo (PAN) y resinas fenólicas. Se ha descrito también la preparación de fibras de carbono a partir de otros precursores como rayón (actualmente en desuso), poliamidas o cloruro de polivinilo. No obstante, y debido a los altos costes asociados a una alta complejidad de manufactura, estas últimas no han resultado comercialmente competitivas². Mención aparte merecen las breas (mezclas complejas de hidrocarburos aromáticos policíclicos - HAP), las cuales son unas excelentes precursoras de fibras de uso general y fibras de altas prestaciones (breas de mesofase).

El PAN es hoy en día el precursor más utilizado debido a que posee un alto grado de orientación, un punto de fusión elevado y un alto rendimiento en fibra (~45 %). La preparación de fibra de carbono a partir de PAN requiere que las fibras sean sometidas a una estabilización oxidativa bajo tensión, con el fin de que no fundan durante los posteriores tratamientos térmicos, a temperaturas de hasta 2500 °C.

Las resinas fenólicas se obtienen mediante reacción entre formaldehído y fenol. A diferencia del PAN, las resinas fenólicas no cristalizan, por lo que no resultan adecuadas para la preparación de fibras de altas prestaciones. Sin embargo, la simplicidad del proceso de preparación de las fibras, junto con el bajo precio del precursor, hacen de este material un interesante precursor de fibras de carbono de uso general.

También es posible la obtención de fibras de carbono mediante el depósito químico en fase vapor de hidrocarburos (benceno, metano, tolueno, naftaleno) en presencia de hidrógeno. Las fibras de carbono obtenidas por este método (Carbon Vapour Deposition - CVD) tienen una estructura de capas concéntricas constituida por carbono turbostrático. Aunque su obtención es más costosa que en el caso de las fibras obtenidas a partir de breas o PAN, las fibras preparadas mediante este método poseen excelentes propiedades térmicas y eléctricas.

Las breas se presentan como una excelente alternativa de precursores de fibras de carbono debido a su amplia disponibilidad, a su alto rendimiento en carbono (~60 %) y a su

bajo precio^{3,4}. Además, las breas (tanto de origen carboquímico como petroquímico) pueden ser isótropas o anisótropas, lo que permite la obtención de fibras tanto de uso general como de altas prestaciones.

Las breas pueden obtenerse a partir de diversas fuentes. Por su volumen de producción, las más importantes son las procedentes del carbón (*breas de alquitrán de hulla*) y del petróleo (*breas de petróleo*). A partir del alquitrán de hulla se obtienen dos tipos de breas carboquímicas: las ligantes, cuya finalidad es actuar como aglomerante de partículas carbonosas (preparación de ánodos de carbono para la electrólisis del aluminio y electrodos de grafito para la fundición de metales en horno de arco eléctrico) y las de impregnación (densificación de electrodos de grafito). Las breas de petróleo se utilizan fundamentalmente como agentes de densificación. Los parámetros característicos de estas breas (punto de reblandecimiento, viscosidad, rendimiento en carbono, etc.), se ajustan para satisfacer el uso al que van destinadas (aglomerantes o densificantes), por lo que sus especificaciones no resultan adecuadas para la producción de fibras de carbono.

En este contexto surgen las breas sintéticas, las cuales se obtienen por polimerización de hidrocarburos aromáticos policíclicos (naftaleno, fenantreno, antraceno) o mezclas definidas de ellos. Tras elegir el/los HAP de partida, en función de las condiciones de su procesado se pueden obtener breas muy diversas capaces de adaptarse a las necesidades de los diferentes usuarios^{5,6}. A este respecto cabe mencionar las breas obtenidas a partir de naftaleno⁷ mediante complejos tratamientos catalíticos (HF/BF₃) y comercializadas en los años 90 por la compañía japonesa Mitsubishi Gas Chemical.

Un avance importante ocurrido en los últimos años fue el desarrollo de breas de aceite de antraceno por Industrial Química del Nalón, S.A. (IQNSA) en colaboración con el INCAR-CSIC. La síntesis de breas a partir de aceite de antraceno, fracción de destilación del alquitrán, es muy interesante porque permite de una forma sencilla, selectiva y económica obtener breas de muy diversas características, lo que las convierte en excelentes precursores de materiales de carbono avanzados, como es el caso de las fibras de carbono.

³ G. Dickakian. *Post-treatment of Spinnable Precursors from Petroleum Pitch*. Patente US4502943 A (1977).

⁴ S. Otani y A. Oya. *Petroleum-Derived Carbons*. (Eds: J. D. Bacha, J. W. Newman y J. L. White), ACS Symposium Series, Washington D.C., EE.UU., p.323 (1986).

⁵ I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai, S. Fujiyama, H. Toshima y T. Hono. *Carbon* **30**, 55 (1992).

⁶ S.H. Yoon, Y. Korai e I. Mochida. *Carbon* **32**, 281 (1994).

⁷ I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka y S. Fujiyama. *Carbon* **26**, 843 (1988).

1.3. BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO

1.3.1. Obtención

El aceite de antraceno es la fracción líquida más pesada del alquitrán. Destila entre los 270 y 400 °C (Figura 1.1) y representa aproximadamente un 30 % del alquitrán de partida. El aceite de antraceno está constituido, mayoritariamente, por hidrocarburos aromáticos policíclicos de 3-5 anillos.

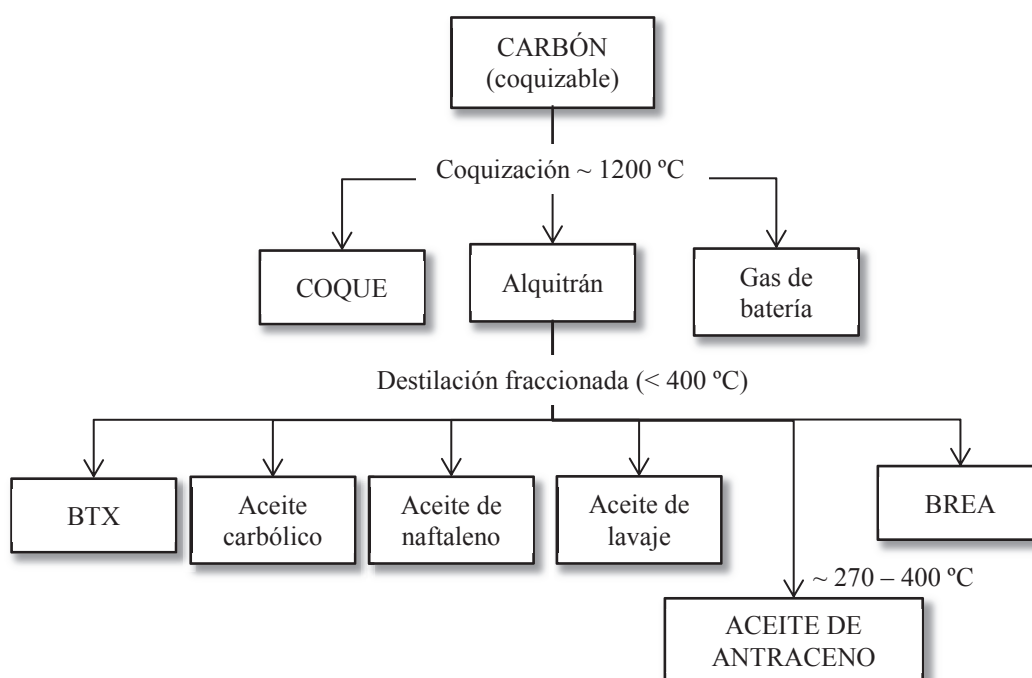


Figura 1.1. Esquema del proceso de producción de brea a partir de carbón.

La transformación de aceite de antraceno en brea requiere el uso de agentes que promuevan la polimerización entre sus componentes. Se han estudiado diversas estrategias basadas en el uso de catalizadores (tipo Friedel-Craft⁸, azufre elemental⁹, etc.). Sin embargo,

⁸ A.L. Fernández, M. Granda, J. Bermejo y R. Menéndez. *Carbon* **37**, 1247 (1999).

⁹ S.N. Mashau, Tesis doctoral. Universidad de Pretoria (2008).

el uso de estos catalizadores tiene el inconveniente de la posterior recuperación del mismo, lo que hace que el proceso de transformación en brea sea altamente costoso.

Recientemente, IQNSA en colaboración con el INCAR-CSIC, ha desarrollado un proceso de polimerización del aceite de antraceno basado en el uso de aire (oxígeno)¹⁰. En este proceso, representado de forma esquemática en la Figura 1.2, el aceite de antraceno se somete primeramente a un tratamiento térmico oxidativo en presencia de aire en el cual se produce el crecimiento molecular de los componentes del aceite mediante reacciones de polimerización con la formación de estructuras macromoleculares planas y estructuras tridimensionales donde las unidades moleculares están unidas por enlaces entrecruzados (*cross-linking*).

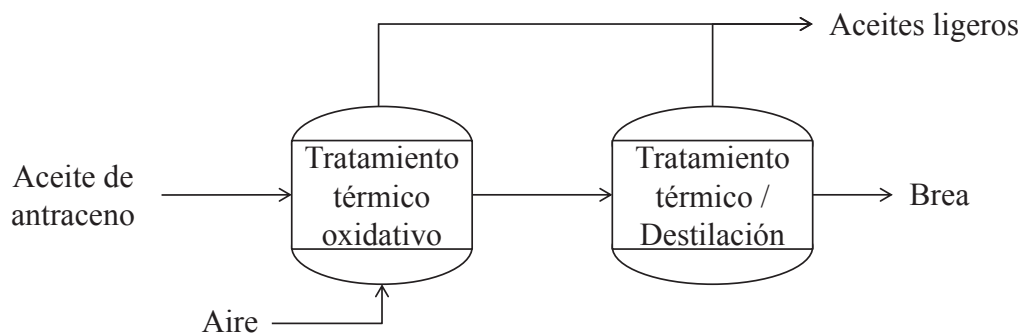


Figura 1.2. Esquema del proceso de obtención de brea a partir de aceite de antraceno.

El producto de reacción obtenido es posteriormente sometido, en una segunda etapa, a tratamiento térmico bajo atmósfera inerte. Mediante este tratamiento, se fomenta la formación de estructuras macromoleculares planas, se reordenan las unidades moleculares unidas por enlaces entrecruzados (confiriéndoles una mayor aromaticidad y grado de condensación) y se elimina el oxígeno introducido en la etapa de oxidación dando lugar a moléculas con mayor contenido en carbono. Finalmente, se aplica una destilación para el ajuste del punto de reblandecimiento al valor deseado de acuerdo con la utilización final de la brea.

¹⁰ P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.J. Fernández y J.A. Viña. *Environmental Science & Technology* **43**, 8126 (2009).

La versatilidad de este proceso de producción es una de las características más importantes del mismo ya que permite, mediante ligeras modificaciones en las condiciones de procesado, obtener breas con distintas características (breas de mesofase, breas de alto punto de reblandecimiento, etc.).

1.3.2. Características

Las breas de aceite de antraceno poseen unas características únicas que las distinguen de las breas tradicionales carboquímicas y petroquímicas.

En comparación con las breas estándar, estas breas se caracterizan por una alta aromaticidad y una menor presencia de compuestos genotóxicos, como el benzo[a]pireno¹⁰. Dado que las breas de aceite de antraceno tienen su origen en una fracción de destilación del alquitrán, carecen de partículas sólidas (insolubles en quinolina primarios y metales), lo que contribuye a una mayor uniformidad en su composición y una mayor fluidez.

Estas breas tienen, además, una alta capacidad para formar mesofase¹¹ y coques con un alto grado de orientación microestructural (coques de aguja)¹². Asimismo, la versatilidad de su proceso de producción hace posible la obtención de breas con altos puntos de reblandecimiento, lo cual resulta de especial interés cuando se destinan a la preparación de fibras de carbono.

1.4. PREPARACIÓN DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE BREAS

En términos generales, e independientemente de su origen (alquitrán de hulla, petróleo, sintética o de aceite de antraceno), las breas son unos buenos precursores de fibras de carbono. No obstante, y debido a la finalidad para la que han sido producidas, algunas breas (breas de alquitrán de hulla y breas de petróleo) deben ser sometidas a tratamientos previos a su utilización como precursores de fibras de carbono.

¹¹ P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña, T.J. Morgan, M. Millan, A.A. Herod y R. Kandiyoti. *Energy & Fuels* **22**, 4077 (2008).

¹² P. Álvarez, N. Díez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez y M. Granda. *Fuel* **95**, 400 (2011).

En la Figura 1.3 se muestran las etapas por las que pasa una brea en su transformación en fibra de carbono.

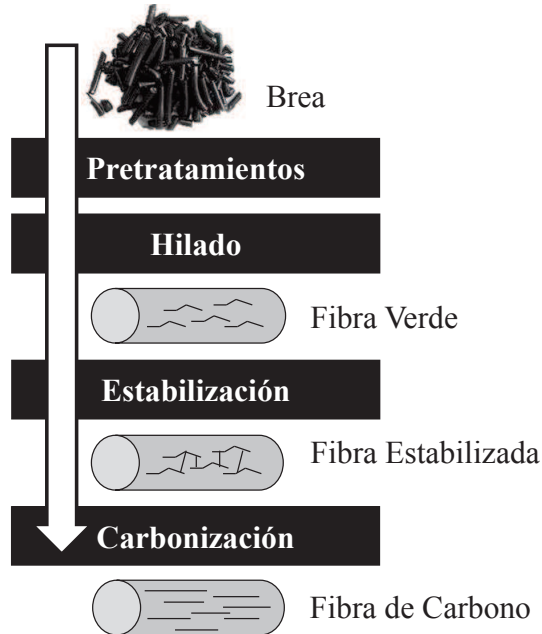


Figura 1.3. Esquema de las diferentes etapas seguidas en la preparación de fibra de carbono a partir de brea.

1.4.1. Adecuación de la brea

Para que una brea resulte un precursor adecuado para la preparación de fibras de carbono se debe hilar y estabilizar con facilidad, para lo cual han de cumplir unos requisitos básicos.

Las breas han de tener un punto de reblandecimiento lo más alto posible, para favorecer su posterior estabilización (etapa que ocurre en fase sólida). Por lo tanto, si la brea posee un punto de reblandecimiento bajo ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) debe ser sometida a tratamientos

previos con el fin de elevarlo. Estos tratamientos pueden ser una destilación, oxidación, o extracción con disolventes¹³.

Es deseable que la brea esté totalmente libre de partículas sólidas, ya sean partículas inorgánicas o partículas carbonosas. La presencia de estas partículas puede dar lugar a defectos estructurales en la fibra que se manifiestan en forma de abultamientos en su superficie, por lo que en muchas ocasiones es necesario un filtrado previo para conseguir un proceso de hilado estable^{14,15}. Esto es de especial relevancia cuando las fibras obtenidas se destinan a formar parte de un material estructural, ya que la principal causa de fallo en ensayos de tracción sobre fibras de carbono se debe a la presencia de partículas inorgánicas embebidas en la fibra¹⁶. Si bien una extracción inicial de las mismas conduce a fibras sin estos defectos, hay que analizar la conveniencia de dicho tratamiento (caro y tedioso) frente a la mejora en las propiedades mecánicas que se conseguiría².

1.4.2. Hilado

Las fibras preparadas a partir de brea se obtienen generalmente mediante el proceso denominado fundido en caliente, más conocido por su nombre en inglés *melt-spinning*¹⁶. En este proceso la brea se funde hasta una temperatura ligeramente superior a su punto de reblandecimiento y, una vez fundida, se fuerza su extrusión a través de un pequeño orificio denominado *espinerete*, mediante la aplicación de una cierta presión. A la salida del *espinerete* la *fibra verde* se recoge en una bobina giratoria produciéndose su estiramiento y mejorando su orientación axial^{17,18}.

Las propiedades físicas de la brea, principalmente su reología, influyen de forma importante sobre su hilabilidad. Si la viscosidad de la brea es demasiado baja, el material extruido puede formar gotas rompiéndose el filamento. Por otra parte, si la tensión a la que son sometidos los filamentos debido al giro de la bobina excede su tensión de rotura, éstos

¹³ M. F. Yardin, E. Ekinci y K. D. Bartle. *Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance*, (Eds: B. Band, S. P. Appleyard y M. F. Yardim), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, p.125 (2001).

¹⁴ D.D. Edie y M.G. Dunham. *Carbon* **27**, 647 (1989).

¹⁵ F. Derbyshire, R. Andrews, D. Jacques, M. Jagtoyen, G. Kimber y T. Rantell. *Fuel* **80**, 345 (2001).

¹⁶ J.B. Jones, J.B. Barr y R.E. Smith. *Journal of Materials Science* **15**, 2455 (1980).

¹⁷ T. Hamada, M. Furuyama, T. Tomioka y M. Endo. *Journal of Materials Research* **7**, 1178 (1992).

¹⁸ D.D. Edie. *Carbon* **36**, 345 (1998).

se romperán¹⁴. Este segundo caso ocurre cuando la viscosidad de la brea o la velocidad de giro de la bobina son demasiado altas. La viscosidad de las breas tiene una dependencia exponencial tipo Arrhenius con la temperatura, según la expresión¹⁹:

$$\text{Log } \eta = A - B/(T-T_0) \quad [\text{ec. 1.1}]$$

donde η es la viscosidad a una temperatura T , y A , B y T_0 son constantes, por lo que el hilado continuo de breas sólo puede realizarse en un rango estrecho de temperaturas (Figura 1.4)^{14,20}.

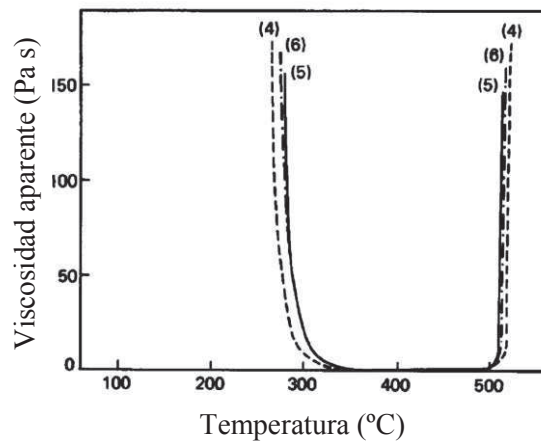


Figura 1.4. Viscosidad aparente frente a la temperatura para algunas breas isotropas de alquitrán de hulla empleadas en la preparación de fibras de carbono de uso general.

El diámetro de las fibras verdes queda definido durante la etapa de hilado en función de las condiciones de preparación²¹. Esto es de especial importancia, ya que la tensión de rotura de una fibra de carbono depende fundamentalmente de su diámetro, de forma que cuanto mayor es el diámetro de la fibra, menores serán sus prestaciones mecánicas (Figura 1.5)^{2,14}.

¹⁹ D.D. Edie. *Carbon Fibres, Filaments, and Composites*, (Ed: J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, y K.J. Hüttinger), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, p.43, (1990).

²⁰ E. Fitzer, D. Kompalik y K. Yudate. *Fuel* **66**, 1504 (1987).

²¹ M. Matsumoto, T. Iwashita, Y. Arai y T. Tomioka. *Carbon* **31**, 715 (1993).

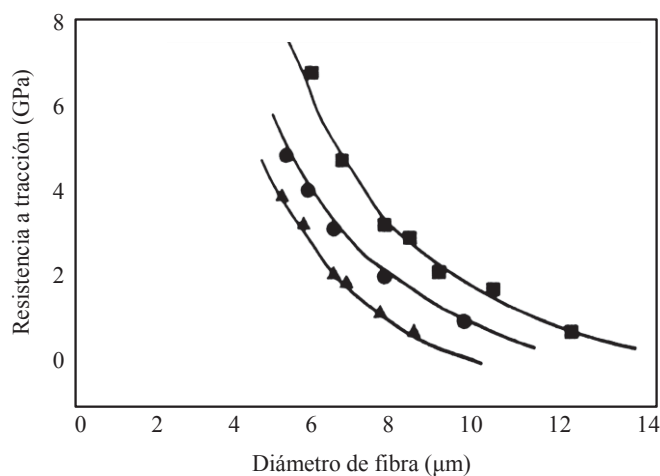


Figura 1.5. Relación entre el diámetro de las fibras de carbono y su resistencia a tracción.

1.4.3. Estabilización

Las breas son termoplásticas²², por lo que las fibras verdes fundirían si se sometiesen a un tratamiento térmico directo. Durante la etapa de estabilización se persigue la infusibilidad de la fibra, para así poder ser posteriormente carbonizada a temperaturas en torno a los 1000 °C sin que reblandezca y/o pierda su geometría fibrilar.

Existen diferentes métodos de estabilización: con gases (oxígeno, ozono, mezclas de oxígeno y nitrógeno, SO_2 , SO_3) y con líquidos (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , I_2 , THF)^{23,24,25}. Sin embargo, el procedimiento habitual en el caso de breas con un punto de reblandecimiento superior a 180 °C es la estabilización con aire a temperatura moderada (estabilización oxidativa), por ser éste el método más barato y menos contaminante¹⁵. Existen procedimientos patentados sobre la preparación de breas “autoestabilizables” que permiten la carbonización directa de sus fibras verdes²⁶, pero requieren unas especificaciones muy concretas en cuanto a la composición de las breas de partida y la aplicación de laboriosas etapas de extracción y filtrado. Por ello, la estabilización sigue siendo una etapa fundamental en la tecnología de fabricación de fibras de carbono a partir de brea.

²² B. Rand, A.J. Hasty y S. West. *Introduction to Carbon Science*, (Ed: H. Marsh), Butterworths (1989).

²³ E. Vilaplana-Ortego, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **41**, 1001 (2003).

²⁴ E. Vilaplana-Ortego, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Fuel Processing Technology* **88**, 265 (2007).

²⁵ Y.D. Park e I. Mochida. *Carbon* **26**, 375 (1988).

²⁶ H.E. Romine. *Self-stabilizing pitch for carbon fiber manufacture*. Patente US5501788 A (1996).

La estabilización oxidativa de las fibras comienza a temperaturas inferiores a su punto de reblandecimiento (~150 °C) para evitar la fusión de la fibra. La progresiva oxidación de las fibras (funcionalización) produce un aumento del punto de reblandecimiento, lo que permite ir incrementando progresivamente la temperatura de estabilización. A temperaturas bajas, la reactividad de las fibras con el aire es baja, por lo que la velocidad de calentamiento debe ser lenta²⁷.

Una estabilización insuficiente permitiría el reblandecimiento y la adhesión de fibras durante la carbonización. Por el contrario, la estabilización hasta temperaturas demasiado elevadas provocaría la descomposición de los grupos oxigenados previamente introducidos, dando lugar a una importante pérdida de volátiles y a la aparición de defectos en la superficie de las fibras que podrían disminuir sus propiedades mecánicas²⁷.

Los procesos fisicoquímicos que tienen lugar durante la estabilización oxidativa son complejos, dado que el material de partida también lo es, y están poco definidos. Se consideran dos posibles mecanismos de estabilización: i) la introducción de diferentes grupos funcionales oxigenados (carbonilos, éteres y carboxilos) en las cadenas alifáticas y ii) la formación de enlaces entrecruzados (*cross-linking*) y reacciones de aromatización²⁸. Durante la estabilización se forma un gradiente de oxígeno a causa de su difusión restringida desde la superficie hasta el núcleo de la fibra²⁹, por lo que la temperatura y el tiempo necesarios para una correcta estabilización dependen no sólo de la composición química de la brea sino también del diámetro de la fibra³⁰.

La estabilización es una de las etapas que más tiempo y energía consumen en la preparación de fibras de carbono, pero resulta imprescindible en la producción de fibras. En la bibliografía se recogen perfiles de temperatura-tiempo muy cortos que dan lugar a fibras isotropas infusibles, pero éstas presentan propiedades mecánicas muy deficientes³¹. Por ello, tanto el tiempo como la temperatura del perfil de estabilización son parámetros que deben ser optimizados para cada brea en concreto.

²⁷ T. Matsumoto e I. Mochida. *Carbon* **30**, 1041 (1992).

²⁸ J.G. Lavin. *Carbon* **30**, 351 (1992).

²⁹ J.R. Simms y C.Q. Yang. *Carbon* **32**, 621 (1994).

³⁰ I. Mochida, H. Toshinma, Y. Koray y T. Hino. *Journal of Material Science*. **24**, 389 (1989).

³¹ J.I. Hayashi, M. Nakashima, K. Kusakabe, S. Morroka y S. Mitsuda. *Carbon* **33**, 1567 (1995).

1.4.4. Carbonización y grafitización

La carbonización consiste en un tratamiento térmico en atmósfera inerte hasta temperaturas de ~ 1000 °C. Mientras que las fibras estabilizadas son aún frágiles, con este tratamiento se consigue la consolidación de la estructura carbonosa del material dando lugar a fibras con una alta resistencia mecánica.

Durante la carbonización se produce la liberación de los heteroátomos, en forma de gases de bajo peso molecular, lo que contribuye al desarrollo de un ordenamiento interno mayor de las moléculas de la fibra. El oxígeno introducido durante la etapa de estabilización evoluciona en función de la temperatura de tratamiento, primero como CO_2 (de la descomposición de ésteres, ácidos carboxílicos y anhídridos) y posteriormente como CO (de la descomposición de cetonas, aldehídos, fenoles). También se desprende H_2 y CH_4 que provienen de hidrógenos aromáticos y de los sustituyentes alquílicos en anillos aromáticos que no han reaccionado con el oxígeno. La liberación de todos estos gases deja tras de sí partes insaturadas de las moléculas poliaromáticas que dan lugar a reacciones de adición radicalaria³², enlazándose los anillos aromáticos presentes en distintas moléculas polinucleares aromáticas (Figura 1.6).

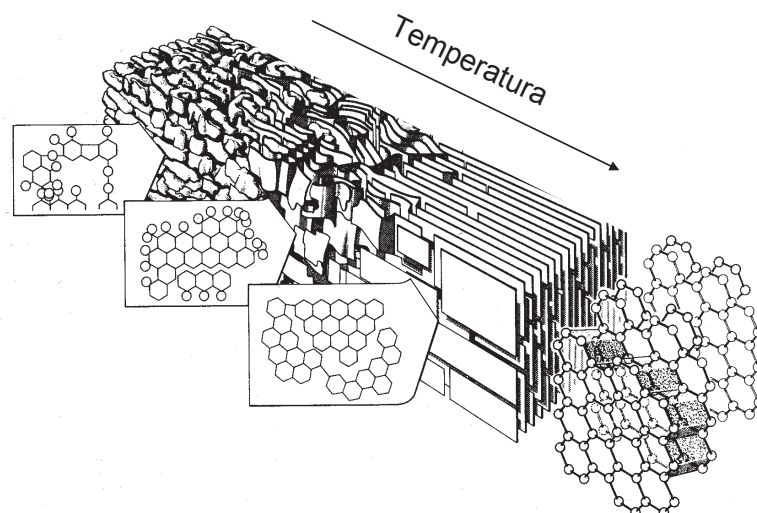


Figura 1.6. Modelo estructural de la carbonización.

³² T. Kasuh y H. Marsh. *Proceedings of the International Conference on Carbon*, Universidad de Newcastle Upon Tyne, Reino Unido, p. 452 (1988).

Generalmente, la condensación de los anillos aromáticos comienza entorno a los 500 °C. A los 900 °C ya se han eliminado todos los grupos funcionales y sustituyentes alifáticos de los anillos aromáticos, así como la totalidad de los hidrógenos aromáticos, alcanzándose una composición con un 98-99 % de carbono.

Una excesiva evolución de gases durante la carbonización puede generar defectos en las fibras, disminuyendo sus propiedades mecánicas e incluso destruyendo su estructura. Es por eso que la carbonización de fibras entre 500 y 1000 °C ha de ser cuidadosamente controlada.

Por último, determinadas fibras con un orden estructural o cristalino elevado pueden someterse a un tratamiento adicional de grafitización, consistente en un calentamiento en atmósfera inerte a temperaturas de entre 2500 y 3000 °C. Tras este tratamiento, las fibras adquieren un alto grado de cristalinidad, por lo que se realiza cuando se desea obtener fibras de alto módulo de Young o cuando se requiere que las fibras de uso general sean conductoras. Una grafitización directa de las fibras estabilizadas (es decir, sin pasar por una precarbonización) también daría lugar a una rápida evolución de gases que afectaría a la estructura y a las propiedades mecánicas de las fibras³³, por lo que esta alternativa no es aconsejable.

1.5. APLICACIONES DE LAS FIBRAS DE CARBONO

Como se ha comentado anteriormente, el mercado de las fibras de carbono está condicionado tanto por sus prestaciones mecánicas como por su precio.

Las *fibras de carbono de altas prestaciones* encuentran aplicación en la industria aeronáutica y aeroespacial (componentes de fuselaje, frenos, helicópteros militares, lanzaderas espaciales, etc.), así como en la industria deportiva por su resistencia a la fractura y a la fatiga^{34,35} (Figura 1.7). Las fibras PAN copan la mayor parte de este mercado debido a su menor coste en comparación con las fibras gráficas (obtenidas a partir de breas de

³³ D.M. Riggs, R.J. Shuford y R.W. Lewis. *Handbook of composites*, (Ed: G. Lubin), Van-Nostrans-Reinhold Company, Nueva York, EE.UU., p.196 (1982).

³⁴ R.A. Meyer. *Carbon* **27**, 765 (1989).

³⁵ *Engineered Materials Handbook, Composites*, ASM International, Metals Park, Ohio, EE.UU. (1987).

mesofase). Aun así, para éstas últimas se pronostica un crecimiento en su consumo de un 5-6 % anual, principalmente en aplicaciones donde se requiere un ultra alto módulo elástico. En los últimos años también está irrumpiendo con fuerza el uso de fibras de carbono grafíticas para ánodos en baterías ión-Li³⁶.



Figura 1.7. Algunas de las aplicaciones de las fibras de carbono de altas prestaciones (izquierda) y de las fibras de carbono de uso general (derecha).

Las *fibras de carbono de uso general* se consideran el candidato ideal para cubrir una serie de mercados emergentes que a corto-medio plazo demandarán gran cantidad de fibra (nuevos materiales de construcción, preparación de fibras activadas, materiales resistentes a la abrasión y materiales conductores).

En la actualidad, estas fibras de uso general comienzan a sustituir a materiales como la fibra de vidrio o el acero en sectores donde el coste del material es un factor crítico (Figura 1.7). Conceptos como el automóvil ligero, de bajo consumo y bajo impacto ambiental, requieren la utilización de materiales de bajo peso, alta resistencia mecánica y bajo coste de producción, principales características de las fibras de carbono de uso general, por lo que es de esperar que entren a competir con los materiales tradicionales. Asimismo, en el sector de la obra civil también se requiere de este tipo de materiales para reforzar

³⁶ M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Kasai, M.J. Matthews, S.D.M. Brown, M.S. Dresselhaus, T. Tamaki e Y. Nishimura. *Carbon* **36**, 1633 (1998).

cementos y hormigones, de forma que estos sean más resistentes^{37,38}. Destaca el uso de fibra de carbono como reforzante del hormigón, ya que en una baja concentración (<4 %) dota a la mezcla de valores de resistencia mecánica que doblan a las del hormigón sin reforzar, haciéndolo además más resistente a ambientes corrosivos (p.ej. ambientes salinos)². Gracias a las propiedades conductoras de las fibras de carbono también se han preparado materiales (p.ej. suelos) capaces de disipar la electricidad estática o interferencias electromagnéticas². Debido a su bajo coeficiente de fricción también se emplean en la preparación de frenos y juntas.

Una de las aplicaciones más importantes de las fibras de carbono es la preparación de materiales activados (porosos) que, entre otras cualidades, resultan idóneos para la adsorción específica de líquidos y gases.

1.6. FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS

El desarrollo de nuevos materiales adsorbentes se ve impulsado por la necesidad de obtener ambientes y aguas libres de contaminantes, olores y sabores. De entre todos los adsorbentes empleados, los carbones y las fibras activadas destacan por su alta superficie específica ($> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), su estabilidad térmica y su resistencia a los agentes químicos y su carácter hidrófobo.

En concreto, las fibras de carbono activadas presentan una serie de ventajas con respecto a los carbones activados granulares. Su estructura fibrilar y su fácil moldeabilidad permiten el diseño de filtros que evitan los problemas de canaleo y asentamiento que tienen lugar con el empleo de carbones activados particulados³⁹ y, además, gracias a su baja resistencia hidrodinámica pueden ser utilizadas para el tratamiento de flujos de gases elevados. Asimismo, hay trabajos que demuestran que las fibras de carbono activadas presentan mayores capacidades de adsorción y mayores velocidades de adsorción/desorción que los carbones activados particulados³⁹. Su principal desventaja, en comparación con los

³⁷ X. Fu, W. Lu y D.D.L. Chung. *Carbon* **36**, 1337 (1998).

³⁸ Y. Xu y D.D.L. Chung. *Carbon* **39**, 1995 (2001).

³⁹ J.B. Donnet y R.C. Bansal. *Carbon fibers, International Fiber Science and Technology series, 10*. Marcel Dekker, Nueva York (1990).

carbones activados particulados, es su mayor coste⁴⁰ y por eso la preparación de fibras activadas a partir de precursores económicos es de interés creciente⁴¹.

Las primeras fibras de carbono activadas se prepararon a partir de telas de viscosa⁴² y telas de acetato⁴³ en 1966, pero su proceso de elaboración era costoso y con bajos rendimientos. En la siguiente década, Boucher y col.⁴⁴ utilizaron el cloruro de polivinilo y Aarons y Macnair precursores fenólicos⁴⁵, obteniendo materiales con elevadas capacidades de adsorción y un alto rendimiento. En 1976 Toho Rayon Co. Ltd comercializó las primeras fibras de carbono activadas a partir de PAN⁴⁶. La utilización de breas como precursores de fibras de carbono activadas no comenzó hasta 1985. No obstante y debido a sus altos rendimientos, el bajo precio del precursor y las excelentes prestaciones de las fibras de carbono activadas que resultan, la obtención de éstas a partir de breas ha experimentado un incremento notable, por lo que están siendo ampliamente utilizadas en la actualidad^{39,41}.

1.6.1. Textura porosa

La principal característica relacionada con la capacidad de adsorción de fibras de carbono activadas es su textura porosa.

El proceso de activación desarrolla la porosidad superficial y aumenta el área específica de las fibras de carbono, que inherentemente, sólo poseen una baja microporosidad^{39,47}. La extensión y el tipo de estructura porosa de las fibras activadas resultantes vienen determinados por la naturaleza del precursor, el método y las condiciones de activación seleccionadas.

Las fibras de carbono activadas (y en general los carbones activados) pueden presentar una amplia variedad de tamaño de poros (Figura 1.8). Siguiendo las

⁴⁰ *The economics of Carbon Fibre*, 2ª edición. Roskill Information Services Ltd., 2Clapham Road, Londres (1990).

⁴¹ M. Sukuzi. *Carbon* **32**, 577 (1994)

⁴² E.G. Doyiag. *Activation of Textile Forms of Carbon*. Patente US3256206 (1966).

⁴³ S.J. Rodgers, R.J. Udavcak y J.W. Mausteller. *Carbon Adsorption* **65**, 11781 (1966).

⁴⁴ E.A. Boucher, R.N. Cooper y D.H. Everett. *Carbon* **8**, 597 (1970).

⁴⁵ G.N. Aarons y R.N. Macnair. *Textile Research Journal* **45**, 91 (1975).

⁴⁶ Toyobo Co. Ltd., Patente Japonesa 30810 (1978).

⁴⁷ N. Cohaut, J.M. Guet y R. Diduszko. *Carbon* **34**, 674 (1996).

recomendaciones de la IUPAC⁴⁸, la porosidad de los carbones activados se clasifica en tres grupos: microporos (con un diámetro < 2 nm), mesoporos (poros de entre 2 y 50 nm) y macroporos (poros con un tamaño > 50 nm). Los microporos constituyen la mayor parte de la superficie interna de las fibras de carbono activadas y, como consecuencia, son los responsables de la mayor parte del proceso de adsorción. Los mesoporos, al igual que los macroporos, actúan de vías de acceso a los microporos. Además, la presencia de mesoporos es necesaria cuando las moléculas del adsorbato son demasiado grandes para su adsorción en los microporos.

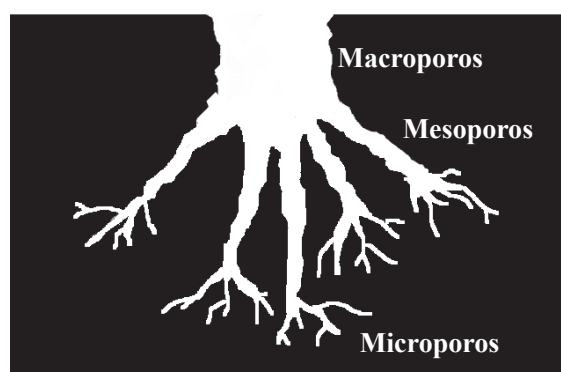


Figura 1.8. Tipos de poros presentes en una fibra de carbono activada.

Debido a su estructura fibrilar, las distribuciones de tamaño de poros que se generan en las fibras de carbono mediante los métodos de activación convencionales son más uniformes (generalmente en el rango de los microporos) que las que se obtienen en carbones particulados.

1.6.2. Química superficial

La capacidad de adsorción en fibras de carbono activadas está fuertemente influenciada, además de por su textura porosa, por su química superficial⁴⁹.

Aunque las fibras de carbono tienen muy pocos grupos funcionales en su superficie², las fibras activadas presentan altas concentraciones de oxígeno e hidrógeno quimisorbido en

⁴⁸ K.S.W. Sing y D.H. Everett. *Pure & Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).

⁴⁹ R.Ch. Bansal, J.B. Donnet y F. Stoeckli. *Active Carbon*, Marcel Decker, Nueva York (1988).

su superficie como consecuencia de las reacciones de activación (Figura 1.9). La funcionalidad en superficie puede otorgar a la fibra de carbono un carácter ácido (ácidos carboxílicos, fenoles, carbonilos) o básico (cromeno, quinonas). En general, los carbones activados que posteriormente son oxidados a temperaturas de entre 200 y 700 °C tienen un carácter ácido, mientras que los carbones tratados térmicamente en atmósfera no oxidante, u oxidante a temperaturas mayores de 700 °C, tienen un carácter básico⁴⁹. La química superficial de las fibras activadas se puede modificar mediante la introducción de heteroátomos como azufre, nitrógeno o algunos halógenos. De especial interés es el dopado con nitrógeno ya que las fibras resultantes tienen una gran capacidad para la eliminación de compuestos ácidos^{50,51}.

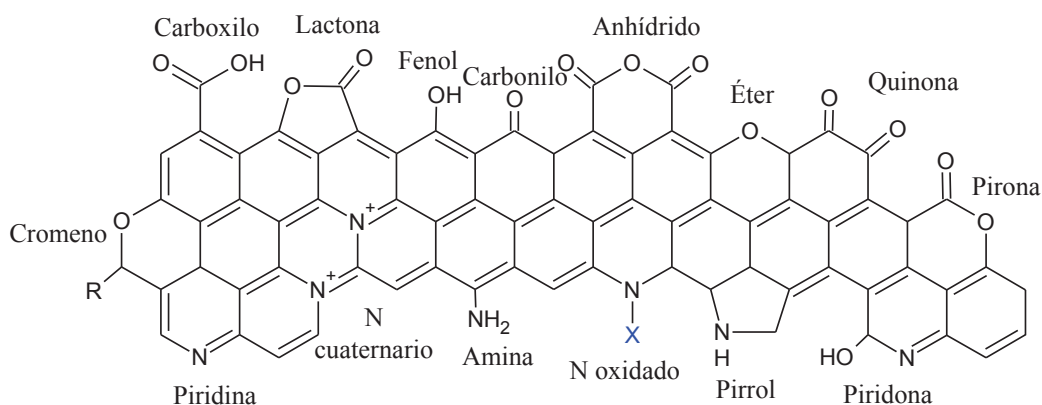


Figura 1.9. Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en carbones activados.

1.6.3. Métodos de activación

Existen diversos métodos para activar fibras y carbones, que pueden englobarse en: activación física, activación química y activación catalizada por metales. Tanto la selección del método como las condiciones de activación determinarán la textura porosa de las fibras una vez activadas⁵².

⁵⁰ H.R. Yu, S. Cho, B.C. Bai, K.B. Yi y Y.S. Lee. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **10**, 278 (2012).

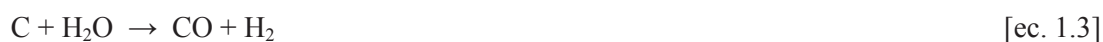
⁵¹ K. Li, L. Ling, C. Lu, W. Qiao, Z. Liu, L. Liu e I. Mochida. *Carbon* **39**, 1803 (2001).

⁵² F. Rodríguez-Reinoso. *Introduction to Carbon Technologies*, (Eds: H. Marsh, E. A. Heinz y F. Rodríguez-Reinoso), Publicaciones de la Universidad de Alicante, p. 35 (1997).

Activación física

La *activación física* consiste en una gasificación controlada (normalmente entre 800 y 1000 °C) en presencia de un gas oxidante (generalmente CO₂, vapor de agua o mezclas de los mismos). Es el método más empleado a nivel comercial.

Durante la activación física el agente activante reacciona con los átomos de carbono situados en la periferia de las láminas aromáticas de la superficie de las fibras, ya que son las posiciones más reactivas. Con el desprendimiento de estos átomos de carbono en forma de óxidos gaseosos se generan insaturaciones en los átomos de carbono adyacentes que pueden seguir reaccionando con el agente activante. Las típicas reacciones de gasificación del carbón por reacción con CO₂ o H₂O se representan en las ec. 1.2 y 1.3.



Activación química

En el caso de la *activación química*, la fibra de carbono se impregna con un agente químico (ZnCl₂, H₃PO₄, hidróxidos alcalinos) y seguidamente se aplica un tratamiento térmico a la mezcla. Los agentes químicos, además de favorecer la activación de la fibra, reducen la formación de volátiles, aumentando el rendimiento en carbono del proceso. Finalmente, se procede a la completa eliminación del agente químico mediante lavado de las fibras. Esta etapa es crucial ya que dejará libre la estructura microporosa resultante.

En comparación con la activación física, la activación química tiene lugar a temperaturas más bajas, con mayores rendimientos y produce un menor deterioro en la superficie de las fibras⁵³. Como desventajas se conocen los problemas relacionados con la corrosión o la necesidad de realizar lavados del material tras la activación.

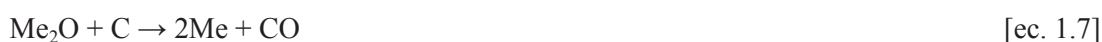
Aunque se ha estudiado la activación de fibras de carbono con ZnCl₂ y H₃PO₄, en la actualidad estos agentes activantes sólo se emplean en la activación de materiales

⁵³ J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **42**, 1367 (2004).

lignocelulósicos, mientras que los hidróxidos alcalinos (NaOH y KOH) resultan más eficientes en la activación de coques y carbones.

El proceso de activación con hidróxidos alcalinos es complejo y el esclarecimiento de su mecanismo sigue siendo objeto de investigación^{54,55}. Los últimos estudios revelan que el desarrollo de porosidad durante la activación química es el resultado de varios procesos simultáneos: i) la oxidación y gasificación del carbón (probablemente tanto de los bordes como del interior de las capas grafiticas) por reacción con el hidróxido; ii) la reducción del hidróxido, dando lugar a K o Na metálicos que se intercalan entre las láminas grafiticas produciendo un aumento de la distancia interlamina y generando microporosidad; y iii) la gasificación del carbón producida por el H₂O, CO₂ y CO obtenidos como productos de reacción^{55,56,57}.

Las reacciones redox predominantes durante la activación de un carbón con un hidróxido alcalino son las representadas en las ec. 1.4 y 1.5^{Error! Marcador no definido}. (Me = K, Na). A las temperaturas de activación, el carbonato descompone según la ec. 1.6, generando CO₂ que también reacciona con los átomos de carbono. Además, los compuestos del metal (Me), como son el Me₂CO₃ y el Me₂O, pueden reaccionar con el carbón⁵⁸ [ec. 1.7 y 1.8], dando lugar a Me elemental debido a la gasificación y oxidación del carbono.



⁵⁴ D. Lozano-Castelló, J.M. Calo, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **45**, 2529 (2007).

⁵⁵ J. Alcañiz-Monge y M.J. Illán-Gómez. *Colloid and Interface Science* **318**, 35 (2008).

⁵⁶ M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **41**, 267 (2003).

⁵⁷ J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Microporous & Mesoporous Materials* **101**, 397 (2007).

⁵⁸ C.A. Mims y J.K. Pabst. *Fuel* **62**, 176 (1983).

Durante la activación también se produce una importante cantidad de vapor de agua debido a la reacción del MeOH con los gases [ec. 1.9] y a la descomposición del hidróxido [ec. 1.10], que puede causar una gasificación adicional del carbón [ec. 1.3].



Activación catalítica

La activación física o química de fibras de carbono da lugar a fibras activadas fundamentalmente microporosas. Existen diversas aplicaciones donde se requiere la presencia de mesoporos, por ejemplo para favorecer el acceso de los contaminantes (pesticidas, metales, disolventes orgánicos) a los microporos, o en la retención de contaminantes de elevado tamaño molecular (humus, compuestos orgánicos).

En la bibliografía se describen diversos métodos para inducir la formación de mesoporos en fibras^{59,60}. Uno de los más utilizados es el dopado de los carbones con nanopartículas metálicas y su posterior activación con CO₂ o H₂O. En el caso de las fibras de carbono preparadas a partir de brea, ésta se dopa en estado fundido con un compuesto metálico (generalmente una sal) que, tras su hilado, estabilización y carbonización da lugar a fibras de carbono dopadas con nanopartículas metálicas. En la bibliografía se recoge la activación de fibras de carbono catalizada por nanopartículas de Fe, Co, Ag e Y^{61,62,63,64,65}. Durante la preparación de las fibras es necesario controlar tanto la dispersión como el tamaño de las nanopartículas ya que éstas podrían llegar a perder su actividad catalítica^{16,66,67}.

⁵⁹ J.M. Thomassin, A. Debuigne, C. Jérôme y C. Detrembleur. *Polymer* **51**, 2965 (2010).

⁶⁰ Y.Z. Wan, Y.L. Wang, G.X. Cheng, H.L. Luo y X.H. Dong. *Carbon* **39**, 1607 (2001).

⁶¹ Y.S. Lee, Y.V. Basova, D.D. Edie, L.K. Reid, S.R. Newcombe y S.K. Ryu. *Carbon* **41**, 2573 (2003).

⁶² Y.V. Basova, D.D. Edie, P.Y. Badheka y H.C. Bellam. *Carbon* **43**, 1533 (2005).

⁶³ J. Alcañiz-Monge, M.A. Lillo-Rodenas, A. Bueno-Lopez y M.J. Illan-Gomez. *Microporous & Mesoporous Materials* **100**, 2002 (2007).

⁶⁴ H. Tamai, M. Ikeuchi, S. Kojima y H. Yasuda. *Advanced Materials* **9**, 55 (1997).

⁶⁵ M. El-Merroui, H. Tamai, H. Yasuda, T. Kanata, J. Mondori, K. Nadai y K. Kaneko. *Carbon* **36**, 1769 (1998).

⁶⁶ H. Marsh, M.A. Díez, K. Kuo. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity* (Eds: J. Lahaye y P. Ehrburgor), Kluwer Academic Publishers, p. 205, Dordrecht, Holanda (1991).

⁶⁷ Y.V. Basova y D.D. Edie. *Carbon* **42**, 2748 (2004).

1.7. APLICACIONES DE LAS FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS

Las aplicaciones de las fibras activadas son numerosas y muy diversas, aunque su uso se encamina principalmente hacia la búsqueda de entornos más confortables mediante la eliminación de contaminantes, sustancias olorosas, etc. (Figura 1.10).

Dada su elevada capacidad de eliminación de materia olorosa (NH_3 , SH_2 , mercaptanos) y disolventes en fase gas, se emplean en sistemas de acondicionamiento domésticos e industriales², en la preparación de máscaras protectoras e indumentaria industrial, así como en medicina o material sanitario y en la industria química en general.

Debido a sus propiedades de tamiz molecular, las fibras de carbono activadas encuentran utilidad en la separación de mezclas gaseosas y, especialmente, en la eliminación del CO_2 presente en el gas natural, del H_2 en el gas de reformado de metano y del N_2 y O_2 del aire.



Figura 1.10. Aplicaciones de las fibras de carbono activadas.

También se emplean en el tratamiento de aguas industriales y en la purificación de agua potable^{68,69}, donde han demostrado una alta capacidad para eliminar trazas de fenoles, haluros orgánicos y pesticidas, además de sus propiedades antibacterianas cuando están dopadas con Co o Ag.

Otro campo en el que las fibras de carbono activadas encuentran aplicación es en el almacenamiento (baterías y supercondensadores)^{70,71} y producción de energía o en el almacenamiento de gas natural⁷².

Todas estas aplicaciones hacen que las fibras de carbono activadas sean materiales con un alto atractivo comercial y despierten el interés científico en la búsqueda de nuevos precursores y metodologías de preparación.

⁶⁸ E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, L. Cotoruelo y J.J. Rodríguez. *Water Research* **38**, 3043 (2004).

⁶⁹ G.T. Seoa, Y. Suzukib y S. Ohgakic. *Desalination* **106**, 39 (1996).

⁷⁰ M. Kunowsky, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2393 (2010).

⁷¹ M. Egashira, H. Takatsuji, S. Okada y J.I. Yamaki. *Journal of Power Sources* **107**, 56 (2002).

⁷² S. Biloé, V. Goetza y A. Guillot. *Carbon* **40**, 1295 (2002).

Capítulo 2

OBJETIVOS

El trabajo contenido en esta memoria se enmarca dentro del proyecto europeo RFCS EUROFIBRES (Ref. RFC-PR-08008), cuyo objetivo final es determinar la capacidad de nuevas breas de aceite de antraceno para producir fibras de carbono destinadas a distintas aplicaciones.

Específicamente, en este trabajo, se han planteado los siguientes objetivos:

- a) Preparar fibras de carbono a partir de breas de aceite de antraceno mediante el método de *melt-spinning*, estudiando el efecto de las distintas variables de operación sobre las características de las fibras finales con el fin de optimizar el proceso.
- b) Obtener fibras microporosas mediante activación química de fibras de carbono con hidróxidos alcalinos, estudiando la influencia de las condiciones de activación sobre la porosidad generada, así como evaluar la activación directa de las fibras estabilizadas sin carbonizar.
- c) Desarrollar fibras mesoporosas mediante activación catalítica, utilizando brea de aceite de antraceno dopada con un nuevo precursor de catalizador, naftenato de cobalto. Estudiar la influencia de la adición de este precursor sobre la capacidad de hilado de la brea y sobre la textura superficial de las fibras activadas catalíticamente.
- d) Incrementar el contenido en nitrógeno de fibras microporosas mediante tratamiento con amoníaco a alta temperatura de fibras carbonizadas y fibras estabilizadas sin carbonizar. Estudiar la activación química de fibras con alto contenido en nitrógeno obtenidas a partir de mezclas de brea con resinas.
- e) Ensayar una selección de las fibras activadas obtenidas en procesos de adsorción selectiva de CO₂ y oxidación catalítica de SO₂, evaluando la influencia de la porosidad y la química superficial de las fibras sobre cada uno de estos procesos.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES DE PARTIDA

Para la realización de este trabajo se han seleccionado como materiales de partida cuatro breas de aceite de antraceno. Tres de ellas (ISO1, ISO2 y ISO3) presentan altos puntos de reblandecimiento (200-250 °C) y la cuarta (P1) un punto de reblandecimiento más bajo (115°C). Todas ellas fueron preparadas por Industrial Química del Nalón, S.A. a partir de aceite de antraceno, según la tecnología desarrollada por dicha empresa en colaboración con INCAR-CSIC, que se encuentra descrita en el Capítulo 1.

La resina urea-formaldehído se preparó según la metodología descrita por Ch.T. Lee¹. La resina melamina-formaldehído es la resina S-176 de Nippon Carbide Industries Co. El resto de reactivos utilizados, de la marca Sigma-Aldrich, fueron usados directamente.

3.2. DOPADO DE BREAS CON NAFTENATO DE COBALTO

La brea ISO2 se dopó con distintas cantidades de naftenato de cobalto, con el fin de obtener breas con unos contenidos en cobalto de 0,3, 1 y 3 %. En cada experimento, 50 g de brea se calentaron en un reactor vertical con agitación mecánica a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar 260 °C. La atmósfera dentro del reactor se mantuvo inerte mediante un flujo continuo de N₂ de 333 ml min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura de mezcla, se inició la agitación y se añadió lentamente el naftenato de cobalto sobre la brea fundida. Tanto la temperatura como la agitación se mantuvieron durante 1 h, tiempo tras el cual la brea dopada se dejó enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de N₂.

Con fines comparativos, la brea ISO2 se trató en las mismas condiciones experimentales que las empleadas para los dopados, pero en ausencia de agente dopante.

¹ Ch.T. Lee. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**, 919 (2012).

3.3. ADITIVACIÓN DE BREAS CON RESINAS NITROGENADAS

Las cuatro breas objeto de estudio se aditivaron con las resinas nitrogenadas melamina-formaldehído y urea-formaldehído. En cada caso, la resina y la brea, molidas y tamizadas a un tamaño de partícula menor de 0,4 mm, se mezclaron físicamente en una proporción brea/resina de 7/3. Las mezclas (300 g) se sometieron a un tratamiento térmico a presión atmosférica y a distintas temperaturas (200-350 °C) empleando para ello un reactor de acero inoxidable provisto de agitación mecánica (Figura 3.1). Previo al calentamiento, la mezcla se inertizó durante al menos 1 h con un flujo de N₂ de 100 ml min⁻¹, manteniéndose este flujo durante todo el tratamiento. Una vez alcanzada la temperatura deseada, la mezcla se agitó a 70 min⁻¹ durante 30 min y posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Las mezclas obtenidas a partir de la brea P1 (punto de reblandecimiento más bajo, 115 °C) y las resinas melamina-formaldehído y urea-formaldehído (las únicas mezclas hilables) se denominaron P1MF y P1UF, respectivamente.

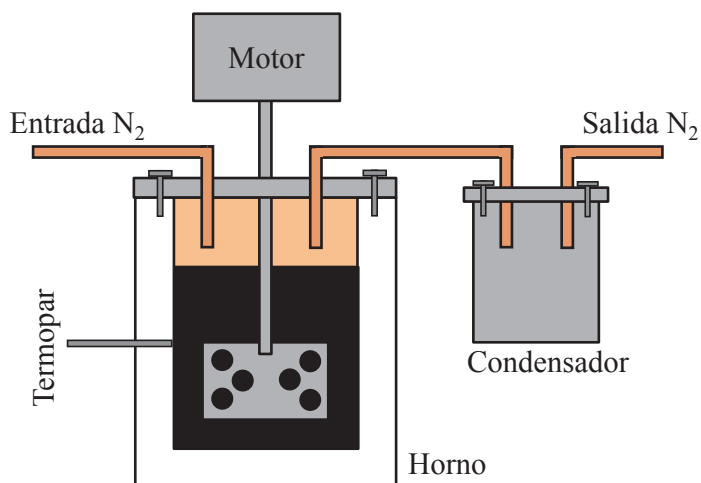


Figura 3.1. Esquema del equipo utilizado para la aditivación de breas con resinas nitrogenadas.

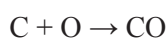
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS BREAS

3.4.1. Determinación del punto de reblandecimiento

Las medidas del punto de reblandecimiento (PR) se realizaron con un equipo Mettler Toledo FP90, siguiendo la norma ASTM-D 3104. Se utilizó un crisol de acero de 9,9 mm de diámetro interno con una apertura en la parte inferior de 6,35 mm de diámetro. En cada medida se introdujeron en el crisol 0,5 g de brea, molida y tamizada a un tamaño de partícula $< 0,4$ mm, que se compactó mediante presión mecánica. Una vez colocado el crisol en el dispositivo, el sistema se inertizó con un flujo de N_2 de 100 ml min^{-1} , que se mantuvo durante la medición. Partiendo de una temperatura de $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ por debajo del punto de reblandecimiento esperado, la muestra se calentó a una velocidad de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. El equipo dispone de una célula que detecta luz de un haz horizontal. Así, el punto de reblandecimiento se determinó como la temperatura registrada por el equipo en el momento en que la brea fluye a través de la apertura inferior cortando el haz de luz.

3.4.2. Análisis inmediato y elemental

Para los análisis inmediato y elemental se utilizaron muestras molidas a $< 0,2$ mm de tamaño de partícula. La determinación del contenido en cenizas se realizó siguiendo la norma UNE 32-004-84. El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las muestras se determinó mediante combustión de 1 mg de muestra a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ en un equipo *LECO-CHNS-932*. En estas condiciones, el carbono se transformó en CO_2 , el hidrógeno en H_2O y el azufre en SO_2 . Estos tres compuestos se detectaron y valoraron por su absorción mediante espectroscopía infrarroja. El nitrógeno formó NO_x que se redujo con Cu a nitrógeno elemental, cuantificándose esta especie a partir de la señal obtenida con un detector de conductividad térmica (*TCD, Thermal Conductivity Detector*). El contenido en oxígeno se determinó en un horno de grafito *LEC VTF-900* acoplado al equipo anterior. La pirolisis de la muestra se realizó por calentamiento a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, bajo un flujo de helio de 225 ml min^{-1} , utilizando CuO como oxidante. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



[ec. 3.1]



El CO₂ resultante se valoró como en el caso anterior, obteniéndose de forma directa el contenido en oxígeno de la muestra.

3.4.3. Determinación de la solubilidad en tolueno y N-metil-2-pirrolidona

3.4.3.1. Solubilidad en tolueno

La metodología de este ensayo se corresponde con la norma Pechiney B-16 (PT-7/79 STPTC). 2 g de muestra, molidos y tamizados a un tamaño de partícula < 0,4 mm, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 300 ml. Tras añadir 100 ml de tolueno, el matraz se conectó a un refrigerante y se llevó la disolución a ebullición empleando una placa calefactora. Se mantuvo a reflujo durante 30 min y la disolución resultante se filtró en caliente con una placa porosa (nº 4) previamente pesada. El residuo se lavó con tolueno en caliente y a continuación con acetona. Posteriormente se secó la placa en una estufa de vacío a 110 °C hasta peso constante y una vez fría se volvió a pesar. El insoluble en tolueno (IT) se expresó como el tanto por ciento en peso del residuo respecto a la muestra original.

3.4.3.2. Solubilidad en N-metil-2-pirrolidona

El procedimiento seguido para determinar la solubilidad en N-metil-2-pirrolidona (NMP) es similar al descrito para el tolueno. En este caso se partió de 1 g de muestra, molida y tamizada a un tamaño de partícula < 0,4 mm, que se colocó en un matraz Erlenmeyer de 100 mL. Tras añadir 25 ml de NMP, el matraz se conectó a un refrigerante y se llevó la disolución a ebullición empleando una placa calefactora. Se mantuvo a reflujo durante 30 min y la disolución resultante se filtró en caliente con una placa porosa del nº 5 previamente pesada. El residuo se lavó con NMP en caliente y a continuación con tolueno y acetona. Posteriormente, se secó la placa en una estufa de vacío a 110 °C hasta peso constante y una vez fría se volvió a pesar. El insoluble en NMP (INMP) se expresó como el tanto por ciento en peso del residuo respecto a la muestra original.

3.4.4. Microscopía óptica de luz polarizada

La textura óptica de las muestras se estudió por microscopía óptica de luz polarizada usando un microscopio *Zeiss Axioplan* provisto de un polarizador y una placa de retardo de 1λ . Para ello, y previo al estudio microscópico, las muestras se embebieron en resina epoxi y posteriormente se desbastaron utilizando consecutivamente papel de lija de SiC de 5 grados diferentes: 120, 600, 1200, 2400 y 4000. El pulido posterior se llevó a cabo utilizando alúmina de tamaño de partícula de 0,3 y 0,05 μm sobre paños *Texmet* y *Mastertex*, respectivamente.

Las muestras pulidas se observaron en el microscopio utilizando objetivos de 10 aumentos en aire y de 20 aumentos en aceite. Se utilizó una cámara *Leica DC100* acoplada al microscopio para tomar imágenes representativas.

3.4.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro *Nicolet Magna IR-560*, utilizando el accesorio *COLLECTOR* de reflectancia difusa y un detector de telurio de cadmio y mercurio, enfriado con nitrógeno líquido (MCT-A). Las muestras sólidas, con un tamaño de partícula $< 75 \mu\text{m}$, se colocaron directamente en un portamuestras de 0,1 g. Para la obtención de los espectros IRTF se trabajó a una resolución 4 cm^{-1} , registrándose 256 barridos por muestra en el rango espectral situado entre los números de onda 600 y 4000 cm^{-1} . Los espectros se convirtieron a la función Kubelka-Munk. A partir de los espectros se calculó el índice de aromaticidad de las muestras, según la ecuación 3.3.

$$\text{Aromaticidad (Iar)} = \frac{\text{Abs}_{3050}}{\text{Abs}_{3050} + \text{Abs}_{2920}} \quad [\text{ec. 3.3}]$$

donde Abs_{3050} corresponde al área de absorción de las vibraciones de tensión de los enlaces C-H aromáticos entre 3000 y 3100 cm^{-1} y Abs_{2920} al área de absorción de los modos de tensión de los enlaces C-H alifáticos entre 2700 y 3000 cm^{-1} .

3.4.6. Cromatografía de exclusión molecular (SEC)

Los ensayos de cromatografía de exclusión molecular, más conocida por las siglas de su nombre en inglés SEC (*Size Exclusion Chromatography*) fueron realizados (Imperial College London) sobre las fracciones solubles en NMP de las breas. Las disoluciones se prepararon en concentraciones similares, de entre 0,1 y 0,3 mg ml⁻¹. Un total de 20 µl de disolución se inyectaron en una columna *Mixed D* (Polymer Laboratories, UK) de 300 mm de longitud y 7,5 mm de diámetro interno rellena de partículas de 5 µm de poliestireno/polidivinilbenceno. La columna operó a 80 °C bajo un flujo de 0,5 ml min⁻¹ de NMP (fase móvil). Las especies eluidas se detectaron mediante adsorción en UV empleando un detector Perkin-Elmer LC290. Dado que el NMP es opaco a 254 nm, la detección de las muestras se llevó a cabo a 300 nm, donde el NMP es parcialmente transparente.

3.4.7. Espectroscopía de fluorescencia ultravioleta (UV-F)

La espectroscopía de fluorescencia sincrónica realiza un barrido simultáneo de las longitudes de onda de excitación y emisión con una $\Delta\lambda$ fija entre ambas. La fracción de las breas soluble en NMP se introdujo en una cubeta de cuarzo 1 cm de ancho y se analizó en un espectrómetro de luminiscencia LS55 (Imperial College London). Los espectros se tomaron a una velocidad de 500 nm min⁻¹, con una resolución de 5 nm. El espectro sincrónico se construyó tomando una $\Delta\lambda$ de 20 nm. Las fracciones solubles en NMP se diluyeron en NMP para evitar efectos de autoabsorción hasta que la intensidad de la señal de fluorescencia disminuyó sin modificarse la intensidad relativa de los diferentes máximos del espectro.

3.4.8. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las muestras se realizó en una termobalanza *TA Instruments SDT 2960*. Los ensayos se realizaron colocando 15-20 mg de muestra, molida y tamizada a un tamaño de partícula < 0,4 mm, en un crisol de platino. El calentamiento se realizó a 10 °C min⁻¹ desde una temperatura inicial de 40 °C hasta una temperatura final de 1000 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 100 ml min⁻¹.

Se obtuvieron tanto las curvas de pérdida de peso (TG) como las correspondientes a su derivada primera respecto del tiempo (DTG). A partir de ambas curvas se determinaron las temperaturas iniciales y finales de pérdida de peso, así como las temperaturas de máxima velocidad de pérdida de peso. Asimismo se determinó el rendimiento en carbono en termobalanza a partir del residuo carbonoso a 1000 °C.

3.4.9. Ensayo de estabilidad térmica

Para estudiar la estabilidad térmica de las breas a temperaturas próximas a las de hilado, se introdujeron 30 g de brea molida en un reactor de acero inoxidable de 50 ml de capacidad, revestido con un horno eléctrico y provisto de una válvula de bola que permitió la estanqueidad del sistema. Las muestras se calentaron en atmósfera de nitrógeno hasta una temperatura 45 °C superior a sus puntos de reblandecimiento, con un tiempo de residencia de 20 h a dichas temperaturas. Finalmente, las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se determinaron sus puntos de reblandecimiento.

Se realizó un segundo ensayo en sistema abierto utilizando las mismas condiciones descritas anteriormente, pero empleando en este caso un flujo constante de nitrógeno de 400 ml min⁻¹.

3.4.10. Determinación de la viscosidad aparente

Las medidas de viscosidad se realizaron en un reómetro ARES (TA Instruments) usando una geometría cono-plato de 25 mm de diámetro con un ángulo de cono de 0,1 rad a 25 °C. Las medidas se realizaron en modo de cizalla estable con esfuerzo controlado a velocidades de deformación de 1 y 3 s⁻¹. Los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas de entre 245 y 300 °C bajo atmósfera de nitrógeno.

En cada caso, 0,5 g de brea molida (< 75 μm) se peletizaron aplicando presión y vacío en discos cilíndricos de 12,5 mm de diámetro y ~ 3 mm de alto. El disco se colocó en el plato y se calentó en atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura de ensayo. Tras 10 min de desvolatilización, el cono descendió hasta un *gap* de 0,055 mm. Una vez que la temperatura se mantuvo estable se inició la medida.

3.5. PREPARACIÓN DE FIBRAS DE CARBONO

3.5.1. Hilado

Para la preparación de las fibras verdes (brea hilada) se introdujeron en cada caso 30 g de brea molida en un horno de acero inoxidable de 50 ml de capacidad revestido con un horno eléctrico y provisto en su parte inferior de un disco monoporoso de acero inoxidable (*espinerete*), tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3.2. La temperatura se controló con un termopar inmerso en el seno de la masa de reacción y conectado a un programador de temperatura.

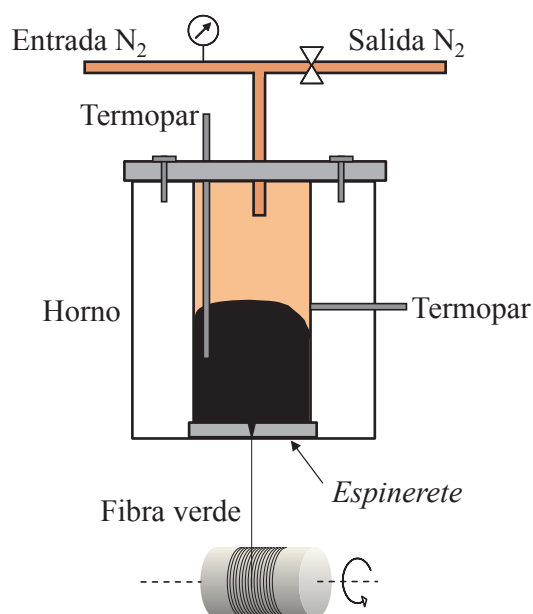


Figura 3.2. Esquema del dispositivo experimental de hilado.

La muestra se calentó bajo un flujo de N_2 de 100 ml min^{-1} hasta la temperatura de hilado deseada en cada experimento. Una vez alcanzada esta temperatura, la brea se extruyó a través del espinete (300 ó $500 \mu\text{m}$ de diámetro, $L/D= 1/0,5$ y $1/0,3$, respectivamente) mediante la aplicación de presión de nitrógeno ($0,5$ - 5 bar). Una bobina giratoria provista de un motor con variador de velocidad permitió el bobinado de las fibras a velocidades de entre 50 y 245 cm s^{-1} . El rendimiento de hilado se calculó en cada caso como el cociente entre el peso de fibra verde recogida en la bobina y el peso de brea molida introducida en el reactor.

3.5.2. Estabilización

Las fibras verdes se estabilizaron en un horno Thermoline 30400 con aire circulante a un flujo de 333 ml min^{-1} . Para ello se siguieron varios perfiles temperatura-tiempo, constituidos por etapas isotermas conectadas entre sí por rampas de calentamiento de 1 °C min^{-1} . Una vez terminado el programa de temperatura, la muestra se enfrió a temperatura ambiente bajo flujo de aire.

Para el estudio de la variación de la composición química de las fibras con el grado de estabilización, se tomaron muestras a la finalización de cada etapa del perfil de estabilización, denominándose ISO2-X, donde X es la temperatura de cada etapa de estabilización (160, 180, 200, 220, 240 o 260 °C).

3.5.3. Carbonización

Las fibras estabilizadas fueron posteriormente carbonizadas en un horno horizontal *Carbolite CTF 12/62* regulado por un programador de temperatura *Eurotherm 818P*, utilizando un flujo de N_2 de 400 ml min^{-1} . El calentamiento se llevó a cabo siguiendo una rampa de 2 °C min^{-1} hasta una temperatura final de 900 °C , permaneciendo a esta temperatura durante 30 min. Finalmente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente bajo flujo de N_2 .

3.6. ACTIVACIÓN DE LAS FIBRAS

3.6.1. Activación química

La activación química de las fibras (tanto carbonizadas como estabilizadas) se llevó a cabo mediante impregnación con hidróxido sódico o potásico en medio líquido. Se prepararon mezclas de agente activante (KOH o NaOH) y fibra en distintas proporciones en el rango 1/1 a 9/1. La mezcla se colocó en una navecilla de alúmina que se introdujo en una estufa a 110 °C durante 24 h. Posteriormente la navecilla se llevó a un horno horizontal

Carbolite CTF 12/62 regulado por un programador de temperatura *Eurotherm 818P* y se calentó a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta temperaturas de 700 y 900 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h. La muestra resultante se dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente. Tanto el calentamiento como el enfriamiento de la muestra se realizaron en atmósfera inerte bajo un flujo de N_2 de 400 ml min^{-1} . Tras la carbonización, la muestra se trasvasó a un matraz de 500 ml, conteniendo 250 ml de ácido clorhídrico 3 M y se calentó a 90 $^{\circ}\text{C}$ en un baño de agua durante ~ 1 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtró con una placa cerámica n° 4, realizando varios lavados con agua destilada a 90 $^{\circ}\text{C}$ hasta que el pH del filtrado fue de 6-7. La muestra, finalmente, se secó en una estufa de vacío a 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. El rendimiento de cada activación se calculó como la relación porcentual entre el peso de las fibras activadas lavadas y el peso de las fibras antes de su impregnación con el hidróxido.

Las fibras activadas obtenidas a partir de fibras de carbono se etiquetaron atendiendo al tipo de agente activante utilizado (K para KOH y Na para NaOH), a la proporción entre agente activante y fibra utilizada (desde 1/1 a 9/1) y a la temperatura de activación (700 o 900 $^{\circ}\text{C}$). Así, la fibra K-7/1-700 es la fibra de carbono activada con KOH usando una proporción KOH/fibra de 7/1 y a una temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}$. Los nombres de las fibras activadas obtenidas a partir de fibras estabilizadas (sin carbonizar) son análogos pero precedidas en este caso de la letra E (ej. EK-7/1-700 para la fibra estabilizada análoga a la anterior). Cuando se hace referencia a familias de fibras se utiliza la nomenclatura serie K y serie Na para las fibras carbonizadas activadas y serie EK y serie ENa para las fibras estabilizadas activadas.

Las fibras activadas obtenidas a partir de mezclas de brea y resinas se denominaron X-FCA-Y, donde X hace referencia a la resina (MF: melamina-formaldehído, UF: urea-formaldehído) e Y a la proporción KOH/fibra de carbono utilizada.

3.6.2. Activación catalítica

Las fibras de carbono dopadas con Co se activaron con vapor de agua. Para ello, ~ 2 g de fibra se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, el gas se cambió a vapor de agua y se mantuvo en esas condiciones hasta alcanzar los grados de quemado (*burn-off*)

deseados (30, 50, 70 y 85 %). Finalmente, el gas se cambió de nuevo a nitrógeno y se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente.

Las fibras activadas obtenidas se denominaron ISO2XCo/Y, siendo X el porcentaje de cobalto presente en la breca a partir de la cual fueron preparadas (0,3, 1 o 3 %) e Y el grado de quemado experimentado durante la activación.

3.7. AMONIZACIÓN DE LAS FIBRAS

Las fibras activadas químicamente y las fibras estabilizadas se enriquecieron en nitrógeno mediante reacción con amoníaco a alta temperatura. Para ello, 60 mg de fibra se colocaron en un horno vertical y se calentaron en atmósfera de nitrógeno hasta temperaturas de entre 600 y 800 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, el flujo de nitrógeno se cambió por un flujo de amoníaco de 150 ml min⁻¹. Este flujo se mantuvo durante un tiempo entre 0,5 y 2 h, tras el cual el flujo se cambió nuevamente a nitrógeno, dejándose enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas a partir de fibras activadas y fibras estabilizadas se denominaron FCA-N-X/Y y FE-N-X/Y, respectivamente, donde X hace referencia a la temperatura de amonización e Y a la duración de este tratamiento.

3.8. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS

3.8.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El aspecto superficial y el diámetro de las fibras se determinó mediante microscopía electrónica de barrido, más conocida por las siglas de su nombre en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy) utilizando un microscopio *Zeiss DSM 942* y detectores de electrones secundarios y retrodispersados.

Para la determinación del diámetro medio de fibra en cada muestra se realizaron medidas en 50 fibras elegidas al azar. El valor del diámetro se determinó como la media aritmética de todas las medidas.

La distribución de las nanopartículas en las fibras dopadas con Co se siguió mediante espectroscopía electrónica de barrido de emisión del campo (FESEM) en un equipo Merlin Zeiss (Carl Zeiss SMT, 3.0 kV) y en un microscopio electrónico de barrido Evo LS15 Zeiss acoplado a un espectroscopio de dispersión de energía de rayos X (EDX) Brucker (29 eV) y a un detector de electrones retrodispersados (BSE).

3.8.2. Análisis elemental

La composición elemental de las fibras verdes, estabilizadas y carbonizadas se estudió según el procedimiento descrito anteriormente en el apartado 3.4.

3.8.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS (del inglés X-Ray Photoelectron Spectroscopy) se obtuvieron en un equipo *Specs* equipado con un analizador de electrones hemiesférico con 9 multiplicadores de electrones (con energía de paso de 10–50 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. Se empleó radiación Mg-K α (1253,6 eV). Tras una corrección de línea base tipo Shirley, las bandas de los espectros de alta resolución de los niveles C1s y N1s fueron ajustadas a funciones mixtas Gaussiana/Lorentziana (80/20) mediante minimización del error cuadrático medio.

Las energías de enlace a las cuales se detectaron los distintos grupos oxigenados y nitrogenados se recogen en la Figura 3.3.

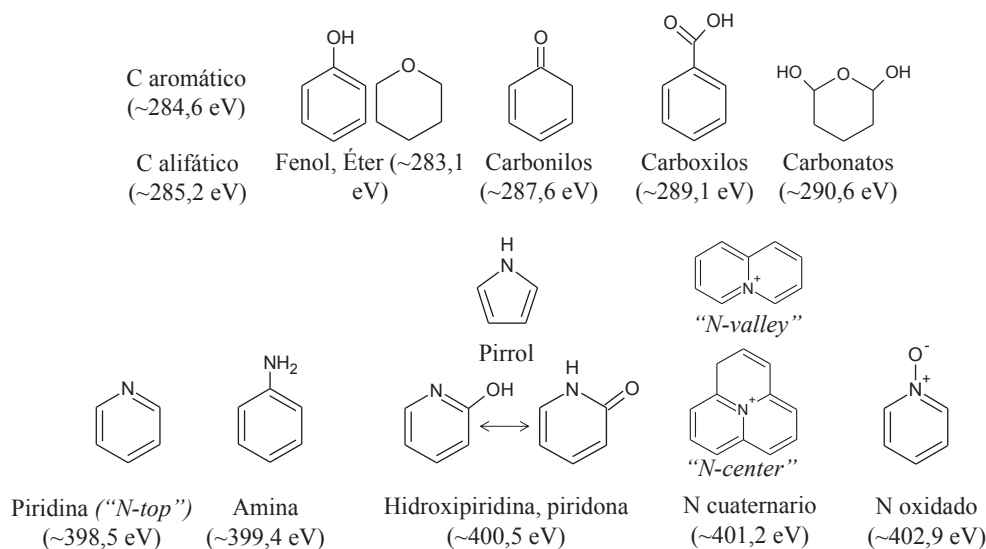


Figura 3.3. Energías de enlace de las distintas especies oxigenadas y nitrogenadas detectados por XPS.

3.8.4. Análisis termogravimétrico

Los ensayos termogravimétricos realizados sobre fibras verdes, tanto en nitrógeno como en aire, se llevaron a cabo con la termobalanza descrita en el apartado 3.4.

3.8.5. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo de las fibras se obtuvieron con el dispositivo experimental descrito en el apartado 3.4.

3.8.6. Difracción de rayos X

La formación de las nanopartículas metálicas durante la preparación de fibras dopadas con cobalto se siguió mediante difracción de rayos X. Los ensayos se llevaron a cabo en un difractómetro *Bruker D8 Advance* trabajando a 40 KV y 40 mA. La frecuencia de radiación empleada fue la de la línea $K\alpha_1$ del Cu (1,5406 Å). Los espectros se grabaron a una velocidad de 1 s por paso, con una resolución de 0,02 °.

3.8.7. Medida de pH

Para determinar la basicidad de las fibras se siguió la norma ASTM D 3838-80 (1999) adaptada a una menor cantidad de muestra. De esta forma se añadieron 0,2 g de fibra en 2 ml de agua destilada y se calentaron hasta 100 °C bajo reflujo durante 15 min. Finalmente, la disolución se filtró y enfrió hasta los 50 °C, temperatura a la cual se midió su pH.

3.8.8. Adsorción de gases

La caracterización textural de las fibras activadas se llevó a cabo mediante técnicas basadas en la adsorción física de N₂ a 77 K. En determinados casos también se estudió la adsorción de CO₂ a 273, 298 y 323 K. Para cada medida de adsorción se utilizaron ~ 0,150 g de muestra previamente desgasificada a 300 °C durante 5 h.

Los ensayos de adsorción de N₂ se llevaron a cabo en un sistema volumétrico *Micromeritics ASAP 2010*, mientras que la adsorción de CO₂ se ensayó en un analizador de adsorción rápida multiestación *Quantacrome NOVA 4200e*. El ensayo consiste en la introducción de una cantidad conocida del gas en el recipiente que contiene la muestra. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto (previamente determinado²) a la presión de equilibrio. Mediante la introducción de sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio se obtuvieron los distintos puntos que dan lugar a la isoterma.

El área superficial de las fibras activadas (S_{BET}) se determinó por aplicación de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET)³ a las isotermas de adsorción de nitrógeno. Para ello se empleó la forma linealizada de la ecuación:

$$\frac{1}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n^a_m} + \frac{1}{n^a_m c} \left(\frac{1 - \frac{P}{P_0}}{\frac{P}{P_0}} \right) \quad [\text{ec. 3.4}]$$

² K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol y T. Siemieniwska. *Pure & Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).

³ S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309 (1938).

donde P/P_0 es la presión relativa, n^a es la cantidad de gas adsorbida a la presión P , n_m^a es la capacidad de la monocapa y C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida. El rango de linealidad de la ecuación BET sólo abarca una parte limitada de la isoterma, generalmente dentro del intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,32. En el caso de los carbones microporosos este rango de linealidad es muy estrecho ($P/P_0 < 0,1$), por lo que para las muestras estudiadas en este trabajo se escogió el intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,2.

De la representación gráfica de $1/[n_m^a(1-(P/P_0))]$ frente a $(1-(P/P_0))/(P/P_0)$ se obtuvo la pendiente de la recta y la ordenada en el origen y, a partir de estos valores, se calculó la capacidad de la monocapa. Conocido este parámetro y la superficie ocupada por una molécula adsorbida se determinó el área superficial específica del sólido:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a \sigma N_A \quad [\text{ec. 3.5}]$$

donde σ es el área de una molécula de adsorbato ($0,162 \text{ nm}^2$ para el N_2 a 77 K) y N_A es el número de Avogadro.

El volumen total de poros (V_p) se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0,99 y el volumen de microporos se determinó mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich⁴ a la correspondiente isoterma:

$$V = V_0 e^{-B \left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log^2 \frac{P^0}{P}} \quad [\text{ec. 3.6}]$$

Donde V es el volumen de adsorbato condensado en los microporos para un valor de temperatura T y presión relativa P/P_0 determinados, y V_0 es el volumen total de microporos accesibles al adsorbato. B es la constante estructural del adsorbente y β es un factor de afinidad, que en el caso de la adsorción de N_2 toma el valor de 0,33 y para el CO_2 de 0,48. Tomando logaritmos en la ecuación anterior:

$$\log V = \log V_0 - B \left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log^2 \frac{P^0}{P} \quad [\text{ec. 3.7}]$$

⁴ M.M. Dubinin. *Carbon* **23**, 373 (1985).

La representación gráfica de $\log V$ frente a $\log^2(P_0/P)$ es una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas es $\log V_0$. De la pendiente de la recta se obtiene el valor de la constante estructural B (o energía característica E_0). La anchura media del sistema microporoso (L_0) está relacionada con E_0 . Stoeckly y Ballerini⁵ propusieron una ecuación empírica que relaciona E_0 con L_0 , válida para materiales carbonosos con microporosidad comprendida entre 0,35 y 1,5 nm ($17 \text{ kJ mol}^{-1} < E_0 < 35 \text{ kJ mol}^{-1}$).

$$L_0 = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad [\text{ec. 3.8}]$$

donde L_0 se expresa en nm y E_0 en kJ mol^{-1} .

El volumen de microporos estrechos (V_n) se calculó aplicando la ecuación Dubinin-Radushkevich a la correspondiente isoterma de adsorción de CO_2 a 0°C .

Para las muestras con bajo desarrollo de mesoporosidad el volumen de mesoporos (V_{me}) se calculó como la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos ($V_p - V_0$). Para muestras con un elevado contenido en mesoporos, el volumen de mesoporos se calculó aplicando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) a la curva de desorción de la isoterma (V_{BJH}).

Para las muestras microporosas, la distribución de tamaño de poros se obtuvo mediante la aplicación del método QSDFT (*Quenched Solid Density Functional Theory*) a los datos de la isoterma, asumiendo que los microporos tienen forma de rendija. La distribución de tamaño de mesoporos se determinó mediante la teoría de condensación de Kelvin.

3.8.9. Resistencia a tracción

Las propiedades mecánicas de las fibras de carbono se estudiaron en térmicos de resistencia a tracción siguiendo la norma ASTM D 3379 para monofilamentos. Se estudió en un equipo MTS Sinergy (Universidad de Oviedo) con capacidad de carga de 1 N a 5 KN utilizando células de carga intercambiables. Las fibras se montaron en probetas de papel de

⁵ H.F. Stoeckli y L. Ballerini. *Fuel* **70**, 557 (1991).

90 x 15 mm con la configuración que se muestra en la Figura 3.4, en las que se fijaron con dos puntos de un adhesivo polimérico. La probeta se colocó en las mordazas y se cortaron las tiras de papel de la parte central de la probeta (Figura 3.4). La carga se aplicó a una velocidad de $0,1 \text{ mm min}^{-1}$.

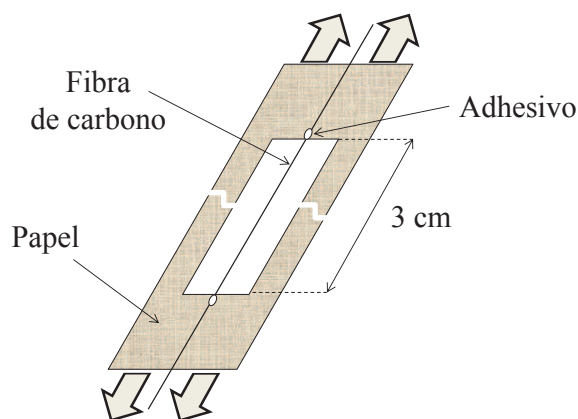


Figura 3.4. Esquema de las probetas empleadas para el ensayo de tracción de fibras de carbono.

La resistencia a tracción o carga de rotura (R_m) se calculó como el cociente entre la máxima carga registrada durante el ensayo (F_m) y el área inicial de la sección de la fibra (S_0), este último calculado a partir de su diámetro, medido mediante microscopía electrónica de barrido.

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \quad [\text{ec. 3.9}]$$

3.9. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE CO_2

3.9.1. Isotermas de adsorción de CO_2

La capacidad de adsorción de CO_2 de las fibras activadas (expresada en mmol CO_2 adsorbido por gramo de fibra) a 0, 25 y 50 °C se determinó a partir de los datos de las isotermas de adsorción de CO_2 (ver detalles experimentales en el apartado 3.8.8) a sus correspondientes temperaturas y a la presión de 1 bar ($P/P_0=1$).

3.9.2. Adsorción de CO₂ en termobalanza

La capacidad y la cinética de adsorción de CO₂ para las fibras activadas se estudiaron mediante ensayos de adsorción de este gas en termobalanza. ~ 10 mg de muestra se desgasificaron a 200 °C en un flujo de He de 100 ml min⁻¹ durante 2 h. Transcurrido este tiempo, y una vez que la temperatura se estabilizó a 25 °C, el flujo de He se cambió por un flujo similar de CO₂ puro. Las muestras activadas adsorbieron CO₂ en su superficie, registrándose su ganancia en peso con el tiempo. La capacidad de adsorción de cada material se determinó de acuerdo a la ganancia en peso (expresada en mg o mmol de CO₂ por g de fibra) que éste experimentó en el equilibrio (Figura 3.5) y a los 100 s.

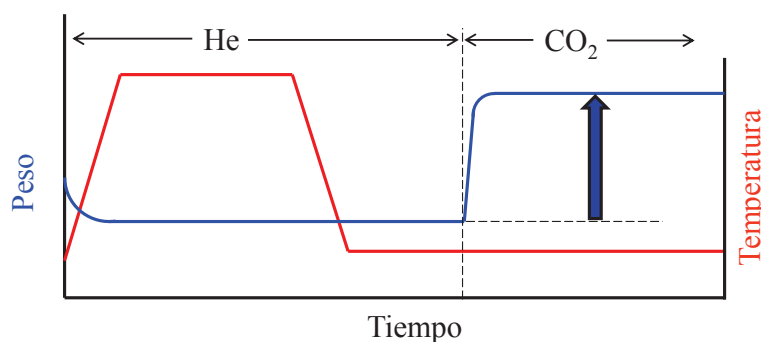


Figura 3.5. Diagrama esquematizado del experimento de adsorción de CO₂ en termobalanza.

La aplicación del modelo cinético de transferencia de materia LDF (Linear Driving Force) a los datos de termobalanza permitió calcular las constantes cinéticas de pseudo-primer orden (k) a partir de la expresión:

$$m_t/m_\infty = 1 - e^{-kt} \quad [\text{ec. 3.10}]$$

donde m_t y m_∞ son las ganancias en peso a un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente. La representación de $\ln(1 - (m_t/m_\infty))$ frente al tiempo para los primeros minutos del ensayo da lugar a una línea recta cuya pendiente es el valor de la constante cinética k .

También se llevaron a cabo experimentos de adsorción de N₂ y CH₄ en termobalanza. La selectividad de las fibras para la adsorción de CO₂ frente a estos gases se determinó como

la relación entre las cantidades de CO_2 y N_2 o CH_4 adsorbidas, expresada en moles, tanto en el equilibrio ($\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]$ y $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]$) como a 100 s ($\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]_{100\text{s}}$ y $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]_{100\text{s}}$).

Los experimentos de regenerabilidad se llevaron a cabo mediante la aplicación de 6 ciclos sucesivos de adsorción y desorción en termobalanza. En cada ciclo, una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, el flujo de CO_2 se sustituyó por un flujo de He, lo que provocó la desorción del CO_2 previamente adsorbido.

3.10. ENSAYO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE SO_2

La actividad catalítica de las fibras activadas frente a la oxidación del SO_2 se llevó a cabo según la metodología propuesta por Raimundo-Piñero y col⁶. El dispositivo experimental se representa en la Figura 3.6.

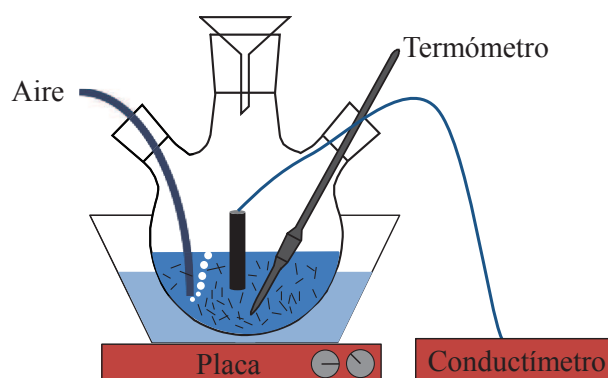


Figura 3.6. Dispositivo experimental utilizado para los experimentos de oxidación catalítica de SO_2 .

Primeramente se preparó una disolución saturada de SO_2 mediante burbujeo de este gas (100 ml min^{-1}) sobre 0,5 l de agua destilada durante varios minutos. La concentración exacta de esta disolución saturada se determinó mediante valoración con yodo usando almidón como indicador⁷. Estas soluciones se diluyeron hasta una concentración de $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. 250 ml de esta disolución se colocaron en un matraz de vidrio de 3 bocas y se

⁶ E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós y E. Morallón. *Journal of Chemical Education* **76**, 958 (1999).

⁷ X.S. Zhao, G.Y. Cai, Z.Z. Wang, Q.X. Wang, Y.H. Yang y J.S. Luo. *Applied Catalysis B* **3**, 229 (1994).

burbujeó aire sobre ella para saturarla en oxígeno. Este burbujeo se mantuvo durante todo el experimento, el cual se llevó a cabo a una temperatura constante de 25 °C.

Dado que las fibras son hidrófobas, ~0,3 g de muestra se mantuvieron suspendidas durante unos minutos en 3 ml de agua destilada antes de introducirlas en el matraz. Con el fin de evaluar el efecto de la dilución, se realizó también el experimento en ausencia de muestra. Tras la adición de la muestra, la extensión de la oxidación se siguió con la ayuda de un conductímetro de alta precisión (sensibilidad de 10^{-3} mS cm^{-1}). Las curvas presentan una caída inicial de la conductividad debida a la adsorción de las especies iónicas en la superficie de las fibras. A los pocos minutos, la conductividad comienza a aumentar de forma lineal con el tiempo como consecuencia de la oxidación del SO_2 a H_2SO_4 . La actividad catalítica (α) de cada muestra se calculó a partir de la pendiente de ésta región lineal de la curva, según la siguiente expresión:

$$\alpha = (\Delta k / \Delta t) F / m \quad [\text{ec. 3.11}]$$

donde F es un factor que resulta de dividir el número de moles de gas disuelto en un volumen por su conductividad inicial ($723,7 \mu\text{mol cm mS}^{-1}$ para un volumen de 250 ml) y m es el peso de fibras, en g.

Capítulo 4

**FIBRAS DE CARBONO ISÓTROPAS A PARTIR DE BREAS DE
ACEITE DE ANTRACENO**

Como se ha comentado anteriormente (Capítulo 1), las breas de aceite de antraceno tienen unas características específicas que las diferencian de las breas de alquitrán de hulla convencionales, a pesar de su origen carboquímico. Se caracterizan por un alto rendimiento en carbono, una total ausencia de partículas sólidas (tanto insolubles en quinolina primarios como metales), una alta aromaticidad y un punto de reblandecimiento ajustable durante su proceso de producción. Todas estas propiedades las convierten en precursores potenciales de fibra de carbono. El objetivo general en este capítulo es el estudio detallado de la preparación de fibras de carbono isótropas a partir de estos nuevos precursores.

El método más ampliamente utilizado para obtener fibras de carbono a partir de breas es el de hilado en fase fundida, más conocido por su nombre en inglés *melt-spinning*. Este método fue el seleccionado para la preparación de fibras a partir de breas en este trabajo.

Cuando las breas se hilan mediante el método de *melt-spinning*, sus propiedades intrínsecas (como son su punto de reblandecimiento, sus propiedades reológicas, etc.) juegan un papel determinante en la viabilidad del proceso. Por ello, en una primera fase se lleva a cabo un estudio de la composición y características físico-químicas de las breas de partida. Además de su composición elemental, se estudian aspectos como estabilidad térmica, solubilidad, comportamiento reológico, aromaticidad o la homogeneidad de tamaños de las especies moleculares que las componen.

Inherente a cada equipo de hilado existen, además, ciertas variables que condicionan la geometría y el diámetro de las fibras de carbono, parámetros éstos que determinan las propiedades de las fibras de carbono finales. Así, cuanto menor sea el diámetro de la fibra, mejores serán sus propiedades mecánicas a tracción (Capítulo 1). La segunda fase de este capítulo es, por lo tanto, la búsqueda de las condiciones de hilado óptimas para el dispositivo utilizado, es decir, aquellas que dan lugar a fibras con el menor diámetro posible. Para ello, se estudia el efecto de las variables de operación (temperatura, presión de extrusión, velocidad de giro de la bobina y tamaño del orificio de extrusión o *espinerete*) sobre la capacidad de hilado de la brea y el diámetro de las fibras obtenidas (fibras verdes). Los resultados de este estudio permitieron seleccionar los parámetros de hilado óptimos para cada brea, de modo que se obtenga el menor diámetro posible.

La fibra verde obtenida tras el hilado de la brea es aún un material muy frágil y susceptible de reblandecer por efecto de la temperatura. Por ello, la fibra verde se somete a un proceso de estabilización oxidativa mediante el cual se funcionaliza y se generan enlaces entrecruzados (*cross-linking*), garantizándose así la infusibilidad de la misma. La posterior carbonización hasta temperaturas en torno a los 1000 °C, tratamiento tras el cual el material carbonoso se consolida, da lugar a la fibra final con una alta resistencia mecánica.

Para alcanzar la infusibilidad de las fibras durante la estabilización, se requiere un calentamiento progresivo y lento de las fibras verdes en atmósfera oxidante (generalmente aire). Dado que la extensión y duración de este tratamiento dependen principalmente del tipo de precursor empleado en la preparación de las fibras, en este trabajo se ha planteado, asimismo, el diseño de un perfil de estabilización acorde a las propiedades de las breas de aceite de antraceno, que garantice la infusibilidad de las fibras durante su carbonización. El estudio detallado de las fibras recogidas a distintos grados de estabilización permite además determinar la cantidad de oxígeno que es necesario introducir, así como los grupos funcionales que juegan un papel más importante en la estabilización de las fibras. Por último y teniendo en cuenta que la estabilización oxidativa es un proceso de una larga duración y que involucra un alto consumo energético, se ensayan distintos perfiles de estabilización con distinta extensión y duración, estudiando su efecto sobre las propiedades mecánicas de las fibras tras su carbonización.

4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS BREAS DE ACEITE DE ANTRACENO

4.1.1. Parámetros normalizados y características químico-estructurales

La preparación de fibras de carbono a partir de breas estándar, tanto de alquitrán de hulla como de petróleo, requiere normalmente una adecuación previa del precursor para ajustar alguna de sus características (por ejemplo, su punto de reblandecimiento)¹ (Capítulo 1). Por lo tanto, el primer paso en la preparación de fibras consiste en una caracterización exhaustiva del precursor al objeto de conocer qué parámetros de la brea han de ser ajustados.

¹ J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, A. Oya, A. Sakamoto y K. Hoshi. *Carbon* **35**, 1079 (1997).

En la Tabla 4.1 se recogen las principales características de las breas de aceite de antraceno ISO1, ISO2 e ISO3. Todas presentan puntos de reblandecimiento comprendidos entre los 218 y 248 °C, valores que, a priori, las hacen adecuadas para su uso como precursores de fibras sin necesidad de modificar este parámetro.

El análisis elemental de las muestras (Tabla 4.1) determinó que éstas están constituidas fundamentalmente por carbono (>91,5 %) y en menor concentración por hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Un aspecto importante es su bajo contenido en azufre, en torno al 0,5 %. Este valor es menor que el encontrado para breas estándar de origen carboquímico y petroquímico². Esto se debe principalmente al bajo contenido en azufre del aceite de antraceno empleado para la preparación de las breas que, a pesar de ser también de origen carboquímico, no supera el 0,5 %³. El bajo contenido en oxígeno de estas breas (entre 0,8 y 2,3 %) revela que los grupos funcionales oxigenados introducidos en el aceite de antraceno durante la preparación de las breas son eliminados durante el posterior tratamiento térmico que conlleva la metodología de su preparación (*air-blowing* seguido de tratamiento térmico, Capítulo 1).

Tabla 4.1. Propiedades de las breas de aceite de antraceno.

	PR (°C)	Análisis elemental (%)					H/C	Cenizas (%)	IT (%)	INMP (%)
		C	H	N	O	S				
ISO1	247	93,3	4,1	1,4	0,8	0,4	0,53	0,0	58	23
ISO2	218	92,3	4,3	1,2	1,8	0,5	0,56	0,0	51	10
ISO3	248	91,6	4,0	1,5	2,3	0,5	0,52	0,0	58	48

PR, punto de reblandecimiento Mettler

H/C, relación atómica hidrógeno/carbono

IT, insolubles en tolueno

INMP, insolubles en N-metil-2-pirrolidona

Dado que las breas de aceite de antraceno no contienen partículas inorgánicas ni insolubles en quinolina primarios (Capítulo 1), los valores del contenido en insolubles en tolueno (IT) y N-metil-2-pirrolidona (INMP) se deben a la presencia de compuestos aromáticos con un alto tamaño molecular, lo que las hace insolubles en dichos disolventes.

² M. Granda, C. Blanco y R. Santamaría. *Recent Research Developments in Materials Science* **5**, 105 (2004).

³ P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.J. Fernández y J.A. Viña. *Environmental Science & Technology* **43**, 8126 (2009).

El contenido en insolubles en tolueno es del mismo orden para las tres breas, entre el 50 y el 60 %. Sin embargo, existe una gran diferencia en el contenido en insolubles en NMP, siendo éste del 10 % para ISO2 y del 48 % para ISO3. La diferencia en estos valores sugiere una distinta abundancia de moléculas de gran tamaño molecular, mayor en el caso de ISO3.

El análisis de las breas mediante microscopía óptica (Figura 4.1) indica que éstas son completamente isotropas. La ausencia de partículas sólidas y mesofase en las breas permite prescindir del filtrado previo al hilado, etapa común en la preparación de fibras a partir de breas estándar⁴.

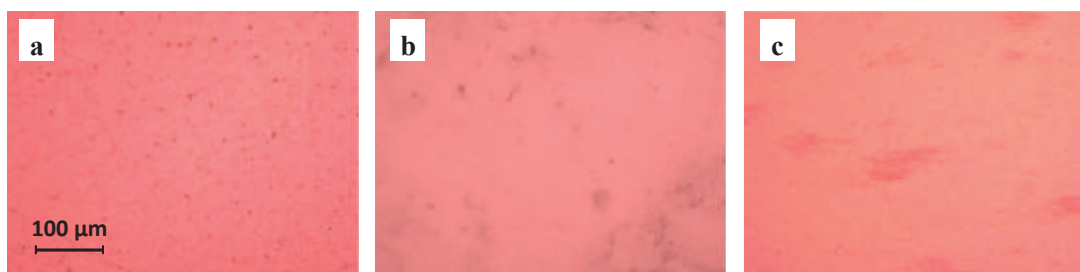


Figura 4.1. Imágenes de microscopía óptica de las breas ISO1 (a), ISO2 (b) e ISO3 (c).

Con el fin de profundizar en el conocimiento de la composición química y estructura molecular de las breas y así poder interpretar su posterior transformación en fibras, se han llevado a cabo estudios de las mismas mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (IRTF), cromatografía de exclusión molecular (SEC) y espectroscopía de emisión de fluorescencia (UV-F).

Los espectros de IRTF de ISO1, ISO2 e ISO3 (Figura 4.2) son muy similares para las tres breas. Se observa una banda intensa a 3047 cm^{-1} , asignada a la vibración de tensión de enlaces C-H aromáticos, así como a 882 , 833 y 755 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de deformación fuera de plano en sistemas aromáticos orto-, meta- y para- sustituidos, respectivamente. La banda intensa a 1440 cm^{-1} y las bandas de baja intensidad entre 2990 y 2800 cm^{-1} se deben a la presencia de hidrógenos alifáticos metílicos y metilénicos. La banda intensa a 1600 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los enlaces C=C en anillos aromáticos. La presencia de grupos funcionales oxigenados, si bien escasa, se confirma por la presencia de bandas de tensión del enlace O-H a 3400 cm^{-1} y de deformación del enlace

⁴ D.D. Edie y M.G. Dunham. *Carbon* **27**, 647 (1989).

C-O-H en alcoholes y de tensión del enlace C-O-C correspondiente a ésteres aromáticos a 1030 cm^{-1} . También se observan señales de baja intensidad en la región $1110\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la deformación del enlace C-O-H y la tensión del enlace C-O y pequeños hombros en la región $1700\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$ (anhídridos a 1765 cm^{-1} , ésteres a 1735 cm^{-1} , ácidos carboxílicos a 1707 cm^{-1} y grupos cetónicos a 1685 cm^{-1}). La baja intensidad relativa de estas señales está de acuerdo con el bajo porcentaje de oxígeno presente en las muestras (Tabla 4.1). Un parámetro de interés que se puede calcular a partir de los datos de espectroscopia infrarroja es el índice de aromaticidad de la brea (según la ecuación descrita en el Capítulo 3). Este índice alcanza valores de 0,70 para ISO1, 0,69 para ISO2 y 0,74 para ISO3, indicativo de que sus componentes poseen una estructura altamente aromática, comparable al de las breas carboquímicas estándar.

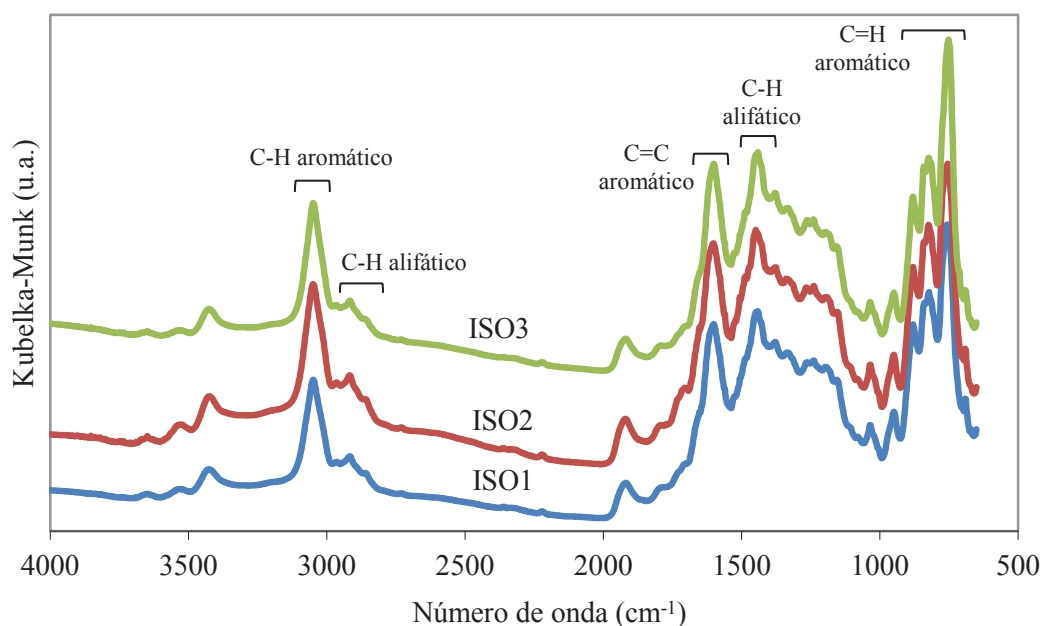


Figura 4.2. Espectros IRTF de las breas ISO1, ISO2 e ISO3.

La cromatografía de exclusión molecular o SEC es una técnica que aporta información sobre la distribución de tamaños moleculares de las especies que componen la parte soluble de breas al hacerlas pasar a través de una columna con un relleno poroso⁵. Al

⁵ C. Berruoco, S. Venditti, T.J. Morgan, P. Álvarez, M. Millan, A.A. Herod y R. Kandiyoti. *Energy & Fuels* **22**, 3265 (2008).

ser una técnica en disolución, para poder interpretar correctamente los resultados hay que tener en cuenta la porción de brea que no es soluble en el disolvente utilizado (NMP en este caso). Los datos aportados por esta técnica, por lo tanto, son complementarios a los parámetros de solubilidad en NMP mostrados en la Tabla 4.1.

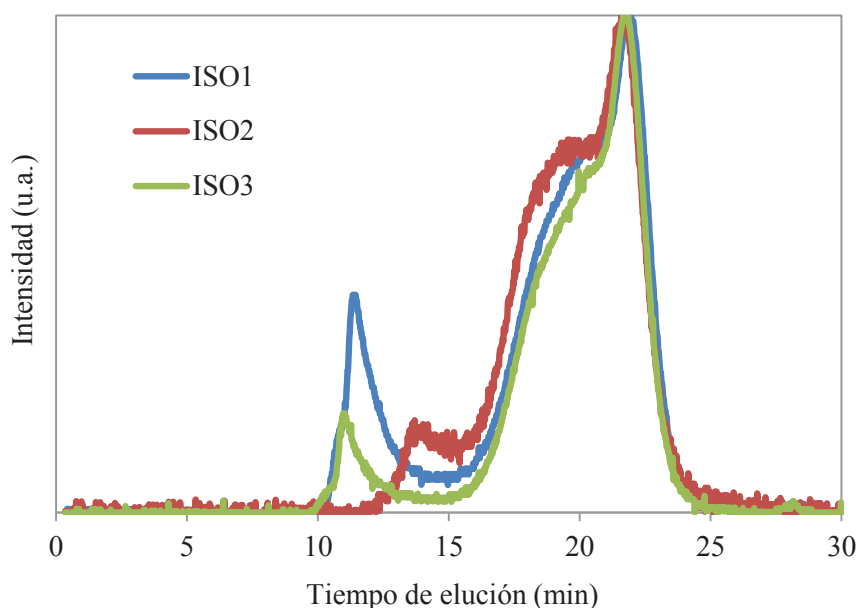


Figura 4.3. Cromatogramas SEC de la fracción soluble en NMP de las breas de aceite de antraceno.

Los cromatogramas normalizados en intensidad obtenidos para las fracciones solubles en NMP de las tres breas se muestran en la Figura 4.3. Todos presentan una distribución bimodal, típica de muestras complejas de origen carbonoso. El primer máximo (elución por debajo de los 15 min) se corresponde con los componentes de la muestra que no han circulado por los canales internos del relleno de la columna, debido principalmente a su gran tamaño molecular (pico de exclusión). Este pico es menos intenso en ISO2, lo que indica una menor presencia en esta brea de moléculas de gran tamaño, lo cual está también de acuerdo con su menor punto de reblandecimiento (218 °C). En contra de lo que cabría esperar a raíz de los valores de insolubles en NMP, el contenido en material excluido en ISO3 es más bajo que en ISO1 (breas con similar punto de reblandecimiento). Esto, sin embargo, puede explicarse teniendo en cuenta la elevada cantidad de insolubles en NMP en ISO3 (48 %, el mayor valor de las tres breas) y que sugiere que los componentes de gran

tamaño en ISO3 son completamente insolubles en NMP. El pico correspondiente a tiempos de elución de entre 15 y 25 min (pico de elución) presenta en todos los casos un máximo a 21,5 min, que se corresponde con estructuras moleculares de unas 220 uma, según los estudios llevados a cabo por Berrueco y col.⁵ para muestras similares a las breas de aceite de antraceno. El contenido relativo en este tipo de moléculas sigue el orden ISO3>ISO1>ISO2.

Estos resultados muestran que la brea ISO2 es la que presenta una distribución de tamaños moleculares más homogénea, mientras que ISO1 y, particularmente ISO3, tienen una distribución de tamaños moleculares más dispersa.

Los espectros sincrónicos normalizados en intensidad obtenidos para las fracciones solubles en NMP de ISO1, ISO2 e ISO3 mediante UV-F (Figura 4.4) presentan unos perfiles similares, con un máximo centrado en 390 nm y una fluorescencia que se extiende hasta los 650 nm, en el caso de ISO1 e ISO3 y los 640 nm, en el caso de ISO2. Las mayores diferencias entre las breas se observan en la intensidad relativa de la banda a 285 nm (bajas longitudes de onda). Esta banda es más intensa para ISO2 (menor punto de reblandecimiento), lo que indica que esta brea tiene un mayor contenido en moléculas con menor condensación de anillos aromáticos. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la baja intensidad de las señales a elevadas longitudes de onda puede deberse no sólo a un menor número de moléculas altamente policondensadas, sino también a un menor rendimiento cuántico de fluorescencia, como ha descrito George y col⁶. No obstante, es interesante destacar que en comparación con las breas ISO1 e ISO2, la brea ISO3 (con punto de reblandecimiento más alto) presenta una mayor adsorción en longitudes de onda, tanto por encima como por debajo del máximo de fluorescencia, lo cual corrobora los resultados obtenidos mediante SEC.

⁶ A. George, T.J. Morgan, P. Álvarez, M. Millan, A.A. Herod y R. Kandiyoti. *Fuel* **89**, 2953 (2010).

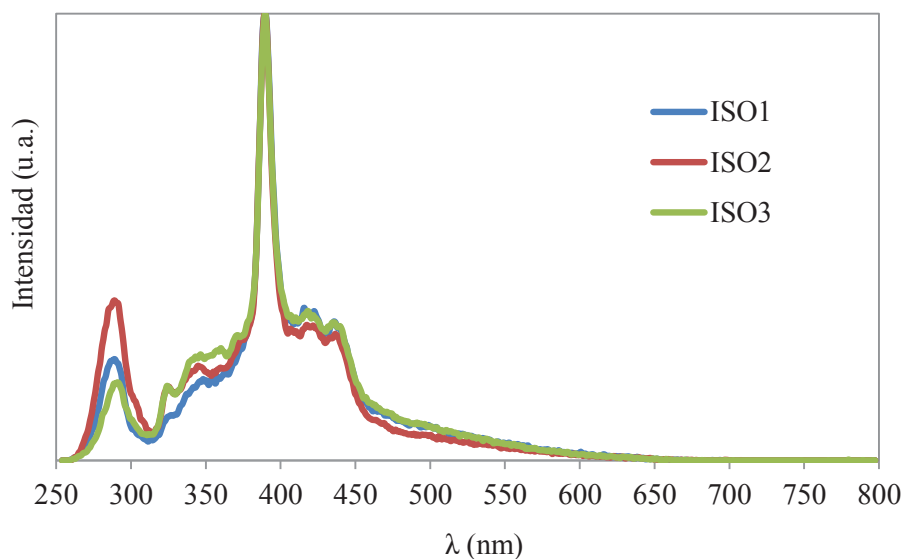


Figura 4.4. Espectros UV-F de las fracciones solubles en NMP de las breas de aceite de antraceno.

4.1.2. Comportamiento térmico

Dado que todas las etapas requeridas en la preparación de fibras conllevan un tratamiento térmico, es de especial relevancia estudiar el comportamiento de las breas a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento. En la Figura 4.5 se muestran las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas respecto al tiempo (DTG) obtenidas bajo flujo de nitrógeno para las breas ISO1, ISO2 e ISO3. Las pérdidas de peso que tienen lugar a temperaturas por debajo de 350 °C se pueden atribuir a la destilación de compuestos volátiles que son estables a su temperatura de ebullición. Para las tres breas estos valores se sitúan por debajo del 4 % (2,5 % para ISO1 y 4 % para ISO2 e ISO3), lo que indica que pueden ser calentadas hasta unos 350 °C sin experimentar pérdidas significativas de peso. La mayor pérdida de peso en estas breas tiene lugar entre los 350 y los 600 °C, pérdida asociada a la eliminación de volátiles debido a reacciones de craqueo y polimerización. De acuerdo con los valores de máxima velocidad de pérdida de peso, estas reacciones comienzan a unos 400 °C, en el caso de la brea ISO2, mientras que para las breas ISO1 e ISO3, con mayor punto de reblandecimiento, se inician a partir de los 450 °C. Por encima de los 600 °C la pérdida de peso es de aproximadamente el 3 % en los tres casos, atribuyéndose a reacciones de ciclación y aromatización mediante las cuales la brea se transforma en un semicoque, produciéndose al tiempo la liberación de moléculas ligeras (H_2 , CH_4 , etc.). Los residuos

carbonosos a 1000 °C son del 62, 56 y 61 % para las breas ISO1, ISO2 e ISO3, respectivamente, valores que siguen la misma tendencia que sus puntos de reblandecimiento. En los tres casos, estos valores dan idea de la alta capacidad de las breas para fijar carbono a altas temperaturas, lo que resulta de gran interés ya que redundará en un alto rendimiento en la preparación de las fibras de carbono.

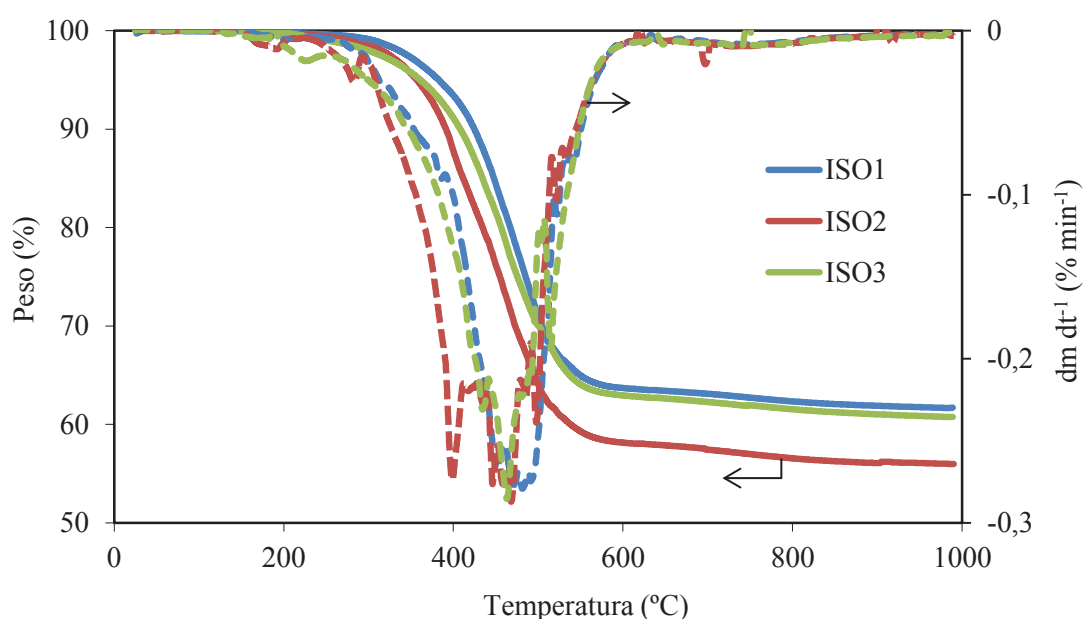


Figura 4.5. Curvas TG/DTG de las breas de aceite de antraceno.

Durante el hilado de breas isotropas, éstas se calientan a temperaturas superiores a su punto de reblandecimiento. Como se deduce del análisis termogravimétrico, a estas temperaturas las breas desprenden volátiles y, en consecuencia, alguna de sus propiedades - principalmente su punto de reblandecimiento - pueden verse modificadas. La modificación de estas propiedades podría tener influencia sobre las propiedades finales de las fibras, o incluso requerir la modificación de los parámetros de operación durante el hilado. Por ello, las breas se sometieron a un ensayo normalizado de estabilidad térmica, cuya descripción detallada puede verse en el Capítulo 3. En este ensayo, mediante el cual se estudia la estabilidad térmica de las breas a una determinada temperatura en un sistema estanco, las breas se calientan durante 20 h a una temperatura 45 °C por encima de su punto de reblandecimiento. Como resultado, el punto de reblandecimiento de las breas tratadas se

incrementó en menos de 1 °C en todos los casos. Estos valores indican que las tres breas se sitúan dentro de los estándares industriales requeridos para poder ser utilizadas como precursores de fibras de carbono.

El dispositivo experimental de hilado que se emplea en este trabajo está preparado para calentar la brea utilizando un flujo constante de nitrógeno a presión atmosférica. Por ello las breas se sometieron a un segundo ensayo, en condiciones análogas al anterior, pero utilizando un sistema abierto con flujo de nitrógeno. El punto de reblandecimiento de las breas obtenidas mediante este segundo tipo de ensayo aumentó en 3 °C (ISO1 e ISO3) y 4 °C (ISO2).

Comparando los puntos de reblandecimiento de las breas calentadas en condiciones estancas y bajo flujo de nitrógeno, las diferencias observadas en los puntos de reblandecimiento se atribuyen a un mayor desprendimiento de volátiles en el sistema abierto, hecho favorecido por la corriente de nitrógeno utilizada durante el segundo ensayo. Cabe destacar que el hilado de las breas se realiza en tiempos mucho más cortos y a menores temperaturas que los definidos para los ensayos, por lo que es de esperar que la variación de los puntos de reblandecimiento de las breas durante el hilado sean aún menores.

4.1.3. Comportamiento reológico

Para realizar una primera estimación de las temperaturas de hilado de las breas, se han realizado medidas de viscosidad a distintas temperaturas, propiedad ésta que junto con el punto de reblandecimiento define en último término la capacidad de hilado de las breas. En términos generales, las breas isótropas se comportan como fluidos newtonianos, incluso a sus temperaturas de hilado, siempre y cuando éstas temperaturas sean menores de 380 °C^{4,7}. Esto permite que la medida de viscosidad de las breas isótropas estudiadas en este trabajo pueda ser realizada a velocidades de deformación bajas en un reómetro rotacional. Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo una vez que las muestras alcanzaron de forma estable la temperatura deseada. La liberación de volátiles a las temperaturas de ensayo da lugar a la formación de burbujas que con el movimiento rotacional se transforman en aros (Figura 4.6a, flechas), lo cual falsea y hace irreproducible la medida. Por ello se procedió a

⁷ G.W. Collet y B. Rand. *Fuel* **57**, 162 (1978).

un pretratamiento de las muestras de 10 min a la temperatura de ensayo antes de realizar la medida propiamente dicha. De esta manera se evitó la formación de burbujas (Figura 4.6b), obteniéndose valores más realísticos. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de viscosidad aparente medidos para cada brea a distintas temperaturas.

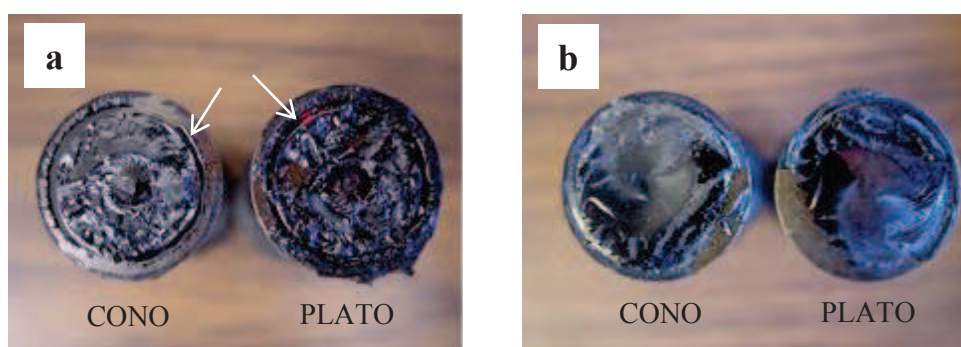


Figura 4.6. Imágenes de cono y plato para la brea ISO1 tras la medida de viscosidad sin pretratamiento (a) y con pretratamiento (b).

Tabla 4.2. Viscosidad aparente de las breas ISO1, ISO2 e ISO3 a distintas temperaturas.

	Temperatura (°C)	Temperatura - PR (°C)	Viscosidad aparente (Pa s)
ISO1	280	33	88
ISO1	290	43	64
ISO2	245	24	65
ISO2	255	34	38
ISO3	285	37	102
ISO3	300	52	73

Para un mismo sobrecalentamiento de la brea respecto de su punto de reblandecimiento (~ 35 °C), los valores de viscosidad aparente de las tres breas difieren apreciablemente (88, 38 y 102 Pa s para ISO1, ISO2 e ISO3, respectivamente), de manera que la viscosidad de la brea es mayor si el punto de reblandecimiento de la brea también lo es. Esta variación en los valores de viscosidad para un mismo sobrecalentamiento puede

deberse a su distinto contenido en INMP⁸, lo cual lo cual sugiere que cada brea debe ser hilada empleando una temperatura de hilado específica.

4.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE HILADO

La temperatura es el primer parámetro a definir entre las variables involucradas en el proceso de hilado, ya que, como se ha descrito anteriormente, de él dependen las variaciones de viscosidad de la brea, parámetro que en mayor medida determina la viabilidad técnica del proceso. Los siguientes parámetros a optimizar son el diámetro del orificio de extrusión o *espinerete*, la velocidad de bobinado y la presión de extrusión. La combinación de los tres determinará, para una temperatura de hilado definida, tanto el caudal de brea extruido a través del orificio como el diámetro de las fibras verdes resultantes. Así, la combinación de una presión alta y una velocidad baja de bobinado pueden dar lugar a un estiramiento ineficaz de la brea extruida y, por tanto, a la obtención de fibras de gran diámetro. Por el contrario, una presión de extrusión baja y una velocidad de bobinado demasiado alta puede incurrir en la rotura del filamento. Por su parte, el empleo de un *espinerete* demasiado pequeño puede impedir la extrusión de la brea debido al requerimiento de cargas demasiado elevadas.

En el estudio que a continuación se presenta (apartados 4.2.1 a 4.2.3), se analizan las condiciones óptimas de hilado para la brea ISO1. En el apartado 4.2.4 se recogen las condiciones de hilado óptimas encontradas para las tres breas objeto de estudio.

4.2.1. Efecto de la temperatura

La temperatura condiciona la viscosidad de la brea según una relación exponencial tipo Arrhenius (Capítulo 1). Esto hace que el hilado sólo pueda realizarse en un estrecho rango de temperaturas, ya que pequeñas variaciones en este rango originan cambios significativos en los valores de la viscosidad de la brea, que imposibilitan la extrusión y el estirado de los filamentos⁴.

⁸ C.P. Braga, C.H. Monteiro, L.D. de Castro y C.T. de Andrade. *Fuel* **88**, 853 (2009).

Para determinar la temperatura óptima de hilado, se llevaron a cabo ensayos a distintas temperaturas utilizando un *espinerete* de 300 μm y una velocidad de bobinado de 245 cm s^{-1} . La presión de nitrógeno aplicada fue en cada caso la presión mínima necesaria para extruir la brea en forma de filamento continuo. En la Tabla 4.3 se recogen las distintas temperaturas de hilado estudiadas y el aspecto de la superficie de las fibras verdes observadas al microscopio electrónico de barrido.

Tabla 4.3. Condiciones de hilado estudiadas para la brea ISO1 y aspecto al SEM de las fibras verdes obtenidas en cada caso.

Th (°C)	ΔTh (°C)	P (bar)	SEM
265	18	5,0	-
270	23	5,0	Con defectos
275	28	4,5	Con defectos
280	33	4,0	Sin defectos
285	38	2,0	Sin defectos
290	43	-	-

Th, temperatura de hilado

ΔTh , diferencia entre la temperatura de hilado y el punto de reblandecimiento

P, presión de nitrógeno

SEM, aspecto superficial de la fibra verde al microscopio electrónico de barrido (SEM)

A una temperatura de 265 °C la brea aún no estaba completamente fundida y la obtención de fibras se vio imposibilitada debido a la alta discontinuidad en la salida de la misma a través del *espinerete*. A 270 y 275 °C se consiguió un hilado continuo mediante la aplicación de 5 y 4,5 bar de presión, respectivamente. Sin embargo, en estos dos casos la observación al SEM de las fibras verdes resultantes evidenció la presencia de imperfecciones en su superficie en forma de pequeños abultamientos o hendiduras paralelas al eje longitudinal de la fibra (Figura 4.7a). Dado que la brea no contiene partículas (apartado 4.1), estos defectos son exclusivamente atribuibles a un heterogéneo reblandecimiento de la misma. A temperaturas de 280 y 285 °C, la brea se hiló de forma continua bajo presiones de nitrógeno de 4 y 2 bar, respectivamente. En estos casos, las fibras resultantes mostraron una superficie uniforme carente de defectos (Figura 4.7b). La utilización de temperaturas de hilado superiores (290 °C) produjeron una excesiva fluidez de

la brea, que es extruida sin necesidad de aplicar presión, produciendo un goteo de la misma que impide su correcto bobinado.

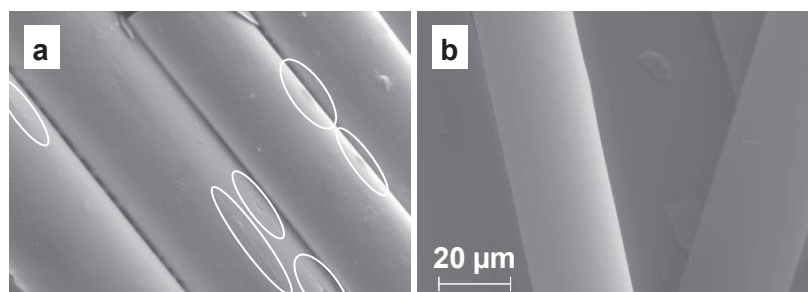


Figura 4.7. Imágenes al SEM de fibras verdes obtenidas a 275 (a) y 280 °C (b).

A partir de estos resultados se puede definir 280 °C como la temperatura óptima de hilado para la brea ISO1. Si bien es posible obtener fibras a temperaturas ligeramente superiores (285 °C), ésta temperatura se desestimó en virtud de los estudios realizados por otros autores, quienes observaron que una menor temperatura de hilado favorece un ligero ordenamiento microestructural, dando lugar a fibras con mejores propiedades mecánicas⁹.

4.2.2. Efecto de la presión de extrusión y la velocidad de bobinado

En esta sección se analiza el efecto de la presión de extrusión y la velocidad de bobinado sobre el diámetro de fibras verdes obtenidas a partir de la brea ISO1. Esta brea se hiló a 280 °C utilizando un *espinerete* de 300 μm.

En la Figura 4.8 se muestran los valores de diámetro medio (calculado a partir de las imágenes de SEM) para las fibras verdes obtenidas a distintas presiones de extrusión (3-5 bar) y distintas velocidades de giro de la bobina (50-245 cm s⁻¹).

Presiones inferiores a 3 bar no producen la extrusión de la brea fundida a través del *espinerete*. A la presión de extrusión de 3 bar las fibras se rompen con mucha facilidad impidiendo un hilado continuo. Aunque el rendimiento de hilado a 3 bar no se considera aceptable ya que la mayor parte de la brea no llega a la bobina, en la Figura 4.8 se representa, con fines comparativos, el diámetro de las fibras obtenidas a 3 bar y 245 cm s⁻¹.

⁹ T. Hamada, M. Furuyama, T. Tomioka y M. Endo. *Journal of Materials Research* 7, 1178 (1992).

Por otra parte, al aplicar presiones superiores a 5 bar, el flujo de brea a través del *espinerete* es demasiado alto para el giro permitido por la bobina (245 cm s^{-1} , límite operacional del dispositivo utilizado en el presente estudio), lo cual impide un correcto estiramiento y bobinado de la brea.

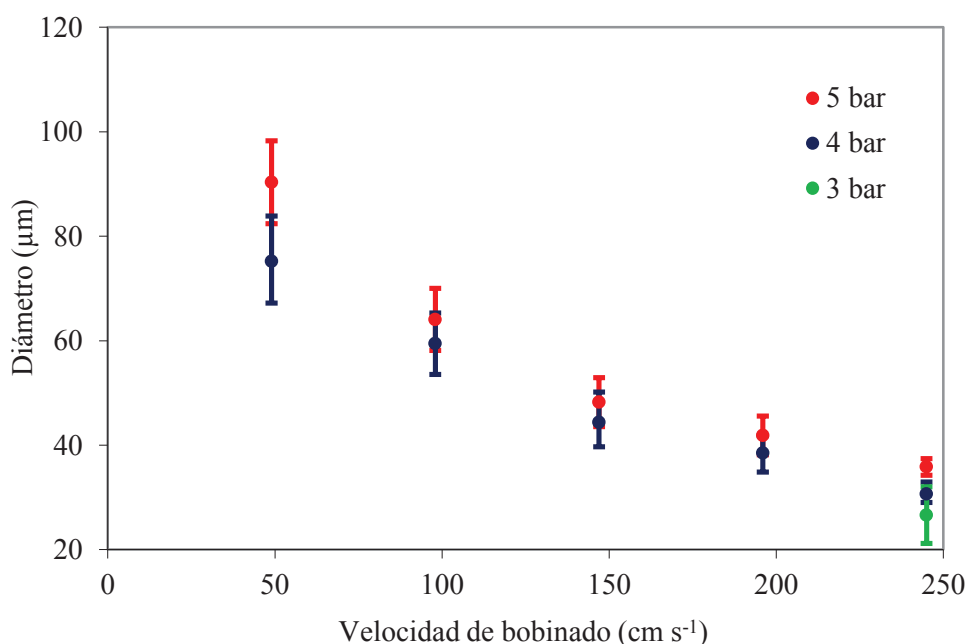


Figura 4.8. Variación del diámetro de las fibras verdes con la presión de extrusión y la velocidad de bobinado (T hilado= 280 °C, *espinerete* de 300 μm).

En términos generales, el diámetro de las fibras verdes disminuye al aumentar la velocidad de bobinado, debido a una mayor eficacia en el estiramiento del filamento. También se observa que la desviación en los valores de los diámetros se hace menor a altas velocidades de bobinado, lográndose así un hilado más homogéneo.

El incremento en la presión de extrusión da lugar a un aumento en los diámetros de las fibras obtenidas, como consecuencia de un aumento en el flujo másico de brea a través del orificio de extrusión. Asimismo, un aumento en la velocidad de bobinado hace que los valores de los diámetros obtenidos bajo distintas presiones tiendan a converger, lo cual pone de manifiesto que a velocidades de bobinado elevadas la presión ejerce una menor influencia sobre el diámetro de fibra.

El valor mínimo de diámetro de fibra obtenido para ISO1 en estas condiciones fue de $31,0 \pm 2,5 \mu\text{m}$, para una temperatura de hilado de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, un *espinerete* de $300 \mu\text{m}$, una presión de extrusión de 4 bar y una velocidad de bobinado de 245 cm s^{-1} .

4.2.3. Efecto del diámetro del orificio de extrusión (*espinerete*)

Se realizaron estudios de hilado similares a los descritos en la sección 4.2.2 colocando en la base del reactor un *espinerete* de diámetro mayor ($500 \mu\text{m}$). En la Figura 4.9 se recogen los valores de los diámetros de fibra verde obtenidos a las distintas presiones de extrusión (1 – 3 bar) y distintas velocidades de bobinado ($50 - 245 \text{ cm s}^{-1}$) estudiadas.

Presiones inferiores a 1 bar no dieron lugar a la extrusión de la brea a través del orificio, mientras que a la presión de 3 bar la cantidad de brea extruida fue tan alta que el filamento sólo pudo ser enrollado a la mayor velocidad de operación permitida por la bobina (245 cm s^{-1}). Estos resultados contrastan con los obtenidos con un *espinerete* de $300 \mu\text{m}$, cuando presiones inferiores a 3 bar no daban lugar a la extrusión de la brea.

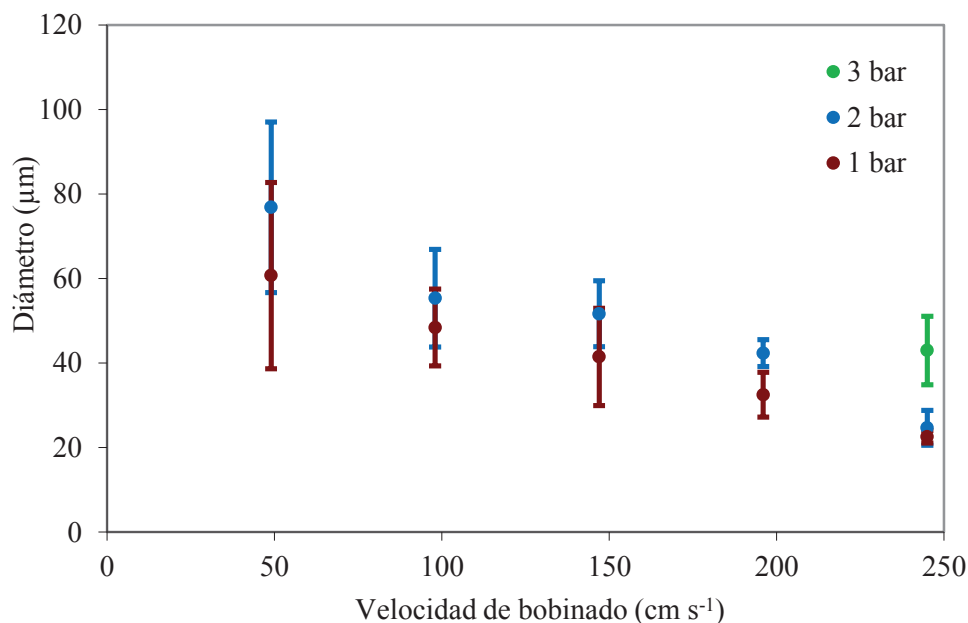


Figura 4.9. Variación del diámetro de las fibras verdes con la presión de extrusión y velocidad de bobinado ($T_{\text{hilado}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, *espinerete* de $500 \mu\text{m}$).

Los diámetros de las fibras verdes decrecen tanto al aumentar la velocidad de bobinado como al disminuir la presión de extrusión aplicada. Comparando los resultados obtenidos con los dos *espineretes* (Figuras 4.8 y 4.9) bajo las mismas condiciones de presión de extrusión y velocidad de bobinado (3 bar y 245 cm s^{-1} , respectivamente), los diámetros de fibra obtenidos con el *espinerete* de $300 \text{ }\mu\text{m}$ son menores que los que se alcanzan con el *espinerete* de mayor tamaño ($26,5 \pm 5,5$ y $43,0 \pm 8,0 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente). Sin embargo, la posibilidad de emplear menores presiones de extrusión con un *espinerete* de $500 \text{ }\mu\text{m}$ permite obtener fibras con diámetros menores ($23,0 \pm 1,5 \text{ }\mu\text{m}$), bajo una presión de 1 bar y una velocidad de bobinado de 245 cm s^{-1} .

4.2.4. Condiciones óptimas de hilado para breas de aceite de antraceno

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de hilado de la brea ISO1, se realizó de manera análoga la optimización de las condiciones de hilado para las breas ISO2 e ISO3. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 4.4 junto con el rendimiento de hilado y el valor medio de los diámetros de fibra verde obtenidos bajo dichas condiciones.

Tabla 4.4. Condiciones óptimas de hilado para las breas de aceite de antraceno ISO1, ISO2 e ISO3.

	PR (°C)	Condiciones de hilado					Rendimiento (%)	Diámetro de fibra verde (μm)
		Th (°C)	ΔTh (°C)	\emptyset (μm)	P (bar)	v (cm s^{-1})		
ISO1	247	280	33	500	1	245	27	$23,0 \pm 1,5$
ISO2	221	255	34	500	1	245	35	$21,0 \pm 1,0$
ISO3	248	285	37	500	1	245	14	$27,0 \pm 4,0$

PR, punto de reblandecimiento Mettler

Th, temperatura de hilado

ΔTh , diferencia entre la temperatura de hilado y el punto de reblandecimiento

\emptyset , diámetro de *espinerete*

P, presión de nitrógeno

v, velocidad de bobinado

La temperatura de hilado óptima para cada brea viene condicionada por su punto de reblandecimiento¹⁰. De forma general, el calentamiento del dispositivo de hilado hasta unos 33-37 °C por encima de su punto de reblandecimiento asegura una fluidez adecuada, permitiendo su extrusión en forma de filamentos continuos. Las variaciones entre los valores de sobrecalentamiento requeridos para cada brea (ΔT_h , diferencia entre la temperatura de hilado y el punto de reblandecimiento) guardan una relación directa con el contenido en insolubles en NMP de las mismas (Tabla 4.1). En los tres casos, el menor diámetro de fibra se obtuvo con un *espinerete* de 500 μm operando a una presión de nitrógeno de 1 bar y a la máxima velocidad de giro de la bobina (245 cm s^{-1}).

Los valores de rendimiento de hilado difieren para las tres breas de forma significativa. La brea ISO2 muestra el mayor rendimiento (35 %), mientras que las breas ISO1 e ISO3 se hilan con unos rendimientos del 27 y 14 %, respectivamente. Las breas ISO1 e ISO3 tienen puntos de reblandecimiento parecidos. Sin embargo los valores de rendimiento de hilado son muy diferentes. Estas diferencias en la capacidad de hilado parecen estar relacionadas con la diferente composición química y estructura molecular de los componentes de ambas breas. A la vista de la caracterización inicial (apartado 4.1.1), ISO3 presenta una distribución de tamaños moleculares más heterogénea, ya que tiene un mayor contenido en insolubles en NMP (Tabla 4.1) y una mayor proporción en especies de bajo tamaño molecular (Figura 4.3). Por el contrario, ISO2 presenta una distribución de tamaños moleculares más homogénea (menor valor de INMP y menor concentración de los componentes de menor tamaño molecular). Es interesante destacar que los rendimientos de hilado obtenidos siguen el orden $\text{ISO3} < \text{ISO1} < \text{ISO2}$, el cual se corresponde con el observado anteriormente para la distribución de tamaños moleculares (apartado 4.1.1). Esto corrobora el hecho de que las breas con una distribución de tamaños moleculares más estrecha (en este caso la brea ISO2) se hilan mejor.

Los diámetros de fibra verde obtenidos se encuentran entre los $21 \pm 1 \mu\text{m}$ y $27 \pm 4 \mu\text{m}$, siguiendo la misma tendencia que los valores de rendimiento de hilado (Tabla 4.4). Esto encuentra justificación en que las primeras fibras recogidas en la bobina poseen diámetros mayores debido a un estiramiento deficiente. Así, cuando el hilado se interrumpe con menor

¹⁰ F. Derbyshire, R. Andrews, D. Jacques, M. Jagtoyen, G. Kimber y T. Rantell. *Fuel* **80**, 345 (2001).

frecuencia (lo que implica un mayor rendimiento de hilado), los diámetros de las fibras son, en promedio, menores y presentan una menor dispersión de valores.

Cabe mencionar que debido a las limitaciones del dispositivo experimental no se ha podido superar la velocidad de bobinado de 245 cm s^{-1} . Sin embargo, la tendencia descendente observada en las Figuras 4.8 y 4.9 sugiere que el empleo de mayores velocidades de bobinado permitiría la obtención de fibras con menores diámetros.

4.3. ESTABILIZACIÓN Y CARBONIZACIÓN DE LAS FIBRAS VERDES

Las fibras verdes deben ser carbonizadas para consolidar su estructura carbonosa y adquirir unas propiedades mecánicas aceptables. La carbonización directa de las fibras verdes no es posible ya que fundirían y perderían su forma fibrilar. Para evitarlo, se someten a un tratamiento previo de estabilización que consiste en una oxidación en aire a temperaturas moderadas (menores de $300 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que se conoce como estabilización oxidativa. Durante la estabilización se generan grupos funcionales oxigenados y enlaces entrecruzados (*cross-linking*)¹¹ que elevan progresivamente el punto de reblandecimiento de la fibra hasta hacerla infusible, de forma que ésta puede ser carbonizada sin reblandecer¹². Las condiciones en las que se lleve a cabo este proceso determinarán las propiedades mecánicas de las fibras de carbono finales.

Los perfiles de estabilización a utilizar dependerán en gran medida de las propiedades de la fibra verde. Así, el calentamiento de las fibras debe iniciarse a una temperatura inferior a su punto de reblandecimiento para evitar que reblandezcan. Aunque a estas temperaturas ($<200 \text{ }^\circ\text{C}$) la reactividad de la brea con el oxígeno es baja, una incipiente oxidación de las fibras permite ir aumentando progresivamente la temperatura de estabilización sin que las fibras fundan, aumentando así su reactividad con el oxígeno. La temperatura máxima a la que se pueden estabilizar las fibras queda acotada por su combustión, que comienza al superar los $300 \text{ }^\circ\text{C}$ causando una importante pérdida de material. En este apartado se

¹¹ J.G. Lavin. *Carbon* **30**, 351 (1992).

¹² J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Fibras de carbón: Preparación y Aplicaciones*. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante (1998).

establecieron los perfiles temperatura-tiempo de estabilización de acuerdo con las características intrínsecas de cada precursor y se llevó a cabo un estudio del efecto de la estabilización en la composición y propiedades de las fibras de carbono.

La etapa de estabilización es un proceso prolongado en el tiempo, que conlleva un importante consumo energético. Por ello, otro objetivo de este trabajo será la reducción tanto de la temperatura como del tiempo requerido para la estabilización sin el detrimento de las propiedades mecánicas de las fibras posteriormente carbonizadas.

4.3.1. Efecto de la estabilización en la composición química de las fibras

Para el estudio detallado del proceso de estabilización de las fibras preparadas a partir de breas de aceite de antraceno se han seleccionado las obtenidas a partir de la brea ISO2 (punto de reblandecimiento, 218 °C).

El seguimiento de los cambios químicos que tienen lugar en el transcurso de la estabilización requiere la selección de un perfil temperatura-tiempo adecuado para este precursor. En la curva termogravimétrica (TG) en aire obtenida para las fibras verdes de ISO2 utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ (Figura 4.10), se observa que la combustión comienza a ser apreciable a partir de los 260 °C.

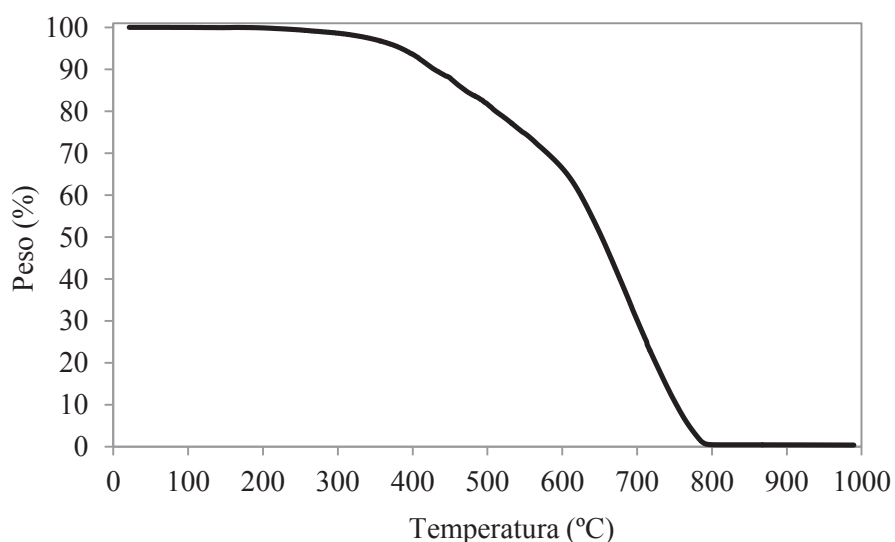


Figura 4.10. Curva TG en aire para las fibras verdes obtenidas a partir de ISO2.

Tomando como base este estudio termogravimétrico, se propuso un perfil de estabilización (perfil R) que consiste en una serie de etapas isotérmicas de 1 h de duración conectadas entre sí por rampas de calentamiento ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) cubriendo el rango de temperaturas de 160 a 260 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.11). Con el fin de estudiar los cambios que tienen lugar en las fibras durante su estabilización, se tomaron muestras a la finalización de cada una de las etapas isotérmicas. Estas muestras se denominaron ISO2-X, donde X es la temperatura alcanzada en cada etapa isotérmica.

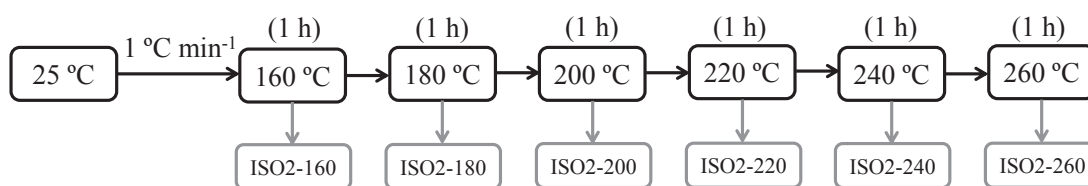


Figura 4.11. Perfil temperatura-tiempo utilizado para la estabilización de las fibras verdes ISO2 (perfil R) y nomenclatura de las muestras tomadas en cada una de las etapas.

Las fibras estabilizadas siguiendo este perfil y posteriormente carbonizadas a 900 $^{\circ}\text{C}$ dieron lugar a fibras de carbono con una morfología fibrilar y uniforme (Figura 4.12), lo que demuestra que el perfil aplicado es adecuado para la correcta estabilización de las fibras verdes ISO2.

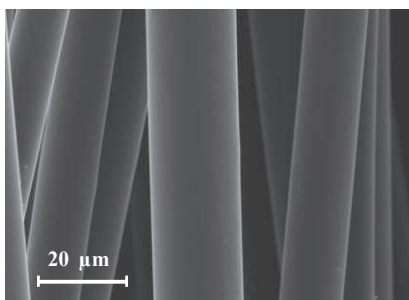


Figura 4.12. Imagen SEM de fibras ISO2 estabilizadas hasta 260 $^{\circ}\text{C}$ según el perfil de estabilización R y posteriormente carbonizadas a 900 $^{\circ}\text{C}$.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de estabilización produce la formación de grupos funcionales oxigenados y enlaces entrecruzados debido a la incorporación de oxígeno a la estructura molecular de los componentes de las fibras. Esta

ganancia de oxígeno puede ser determinada mediante la comparación de los análisis termogravimétricos en aire y en nitrógeno realizados sobre las fibras verdes ISO2 siguiendo el perfil R de estabilización propuesto anteriormente (Figura 4.13).

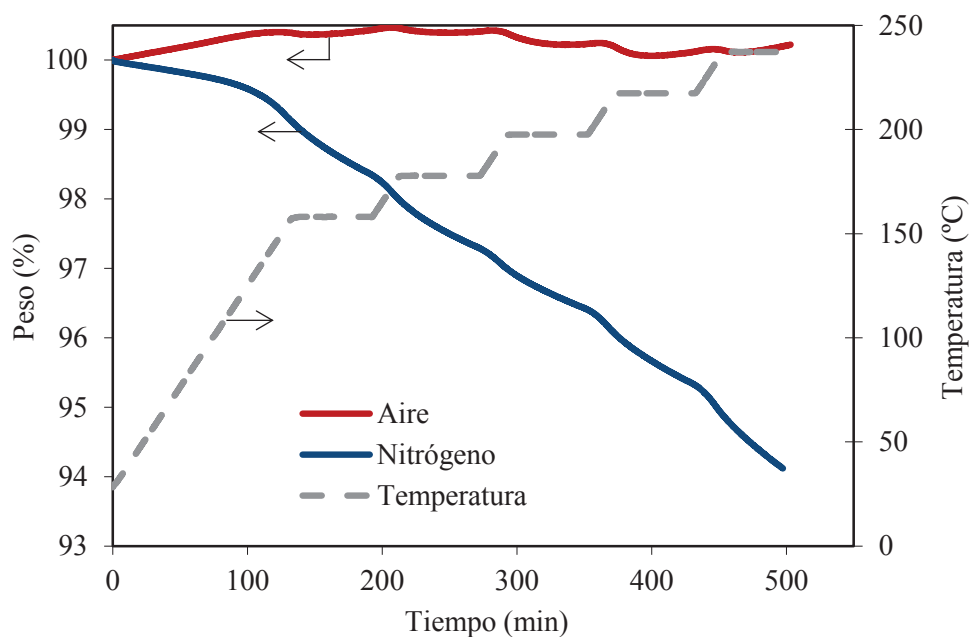


Figure 4.13. Curvas TG en nitrógeno y aire obtenidas siguiendo el perfil R de temperatura-tiempo para las fibras verdes ISO2.

La curva termogravimétrica en aire muestra una ganancia en peso de las fibras del 1 % con respecto al peso inicial debido a la incorporación de oxígeno. Esta ganancia de peso, como consecuencia de la oxidación de las fibras, no puede ser calculada directamente ya que compite con la pérdida de volátiles que se produce con el incremento de la temperatura (curva termogravimétrica en nitrógeno, línea azul), por lo que es de esperar que la ganancia en peso debida a la estabilización sea aún mayor.

La Tabla 4.5 muestra el análisis elemental y de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de las fibras obtenidas en las diferentes etapas de estabilización. El contenido en oxígeno (análisis elemental) aumenta progresivamente durante la estabilización, desde el 2,0 % para las fibras verdes hasta el 10,2 % para la muestra ISO2-260, mientras que los contenidos en carbono e hidrógeno disminuyen. La velocidad de incorporación de oxígeno aumenta a partir de los 220 °C, indicando una creciente reactividad de los componentes de la

fibra con el oxígeno del aire. La disminución en la relación atómica H/C, desde 0,55 en la fibra verde a un 0,45 en la estabilizada, pone de manifiesto un paulatino consumo de hidrógeno durante la estabilización.

Tabla 4.5. Composición de las fibras estabilizadas procedentes de ISO2 determinada mediante análisis elemental y XPS.

	Análisis elemental (%)			H/C	XPS (%)	
	C	H	O		C	O
ISO2-Verde	92,0	4,2	2,0	0,55	-	-
ISO2-160	91,3	4,1	2,7	0,54	91,3	6,0
ISO2-180	90,7	4,0	3,5	0,52	91,2	6,4
ISO2-200	90,0	3,8	4,2	0,51	90,0	6,9
ISO2-220	89,0	3,7	5,3	0,50	90,6	7,0
ISO2-240	86,7	3,4	8,1	0,47	90,7	7,8
ISO2-260	84,7	3,2	10,2	0,45	87,6	9,8

H/C, relación atómica hidrógeno/carbono

En la Figura 4.14 se representa la relación atómica O/C determinada mediante análisis elemental y XPS para las muestras obtenidas a distintos grados de estabilización. El análisis elemental identifica la cantidad de oxígeno total en la fibra, mientras que el XPS muestra la cantidad de oxígeno localizado en su superficie.

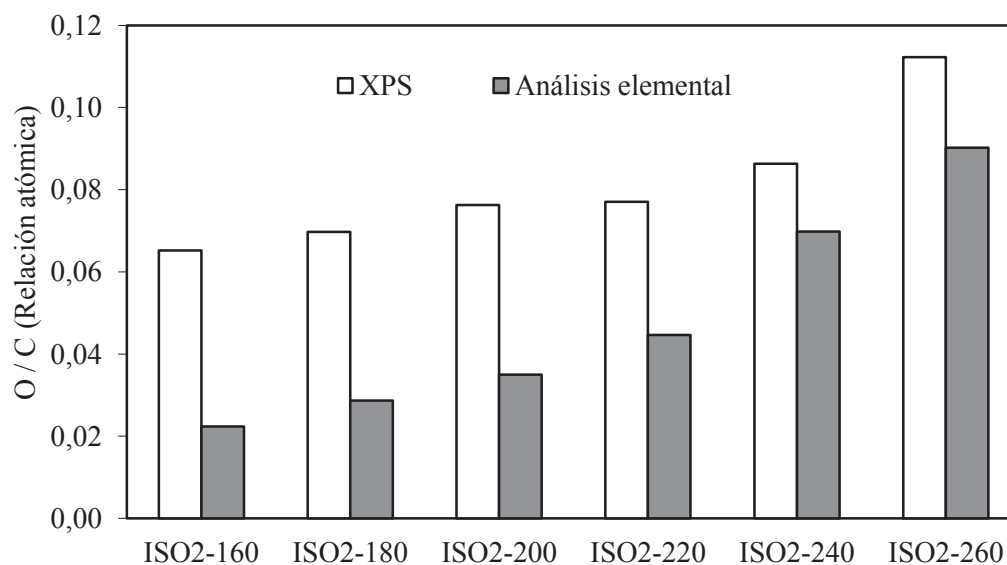


Figura 4.14. Relación atómica O/C determinada mediante análisis elemental y XPS en las fibras ISO2-X.

La comparación entre los valores obtenidos por ambas técnicas evidencia grandes diferencias para las muestras estabilizadas a temperaturas menores de 220 °C, lo que indica que a estas temperaturas la oxidación de las fibras es predominantemente superficial (la relación atómica O/C determinada por XPS es mayor que la determinada por análisis elemental), debido a la difusión restringida del oxígeno hacia el interior de la fibra. A mayores temperaturas, la relación O/C determinada por análisis elemental alcanza valores más próximos a los obtenidos por XPS, como resultado de una mayor difusión del oxígeno hacia el interior de la fibra. La muestra ISO2-240 presenta unos valores de O/C obtenidos por XPS y análisis elemental de 0,085 y 0,070, respectivamente, lo que indica que en las etapas finales del proceso de estabilización se logra una oxidación homogénea de las fibras.

En la Figura 4.15 se muestran las bandas de desconvolución de la curva C1s del espectro de XPS de alta resolución para las fibras ISO2-X. La banda a 284,6 eV se asigna al enlace C-C en carbonos sp^2 y sp^3 , mientras que los enlaces C-O aparecen a energías de enlace más elevadas, entre los 285 y los 291 eV.

Como consecuencia de la incorporación de oxígeno en la muestra, la intensidad de las bandas adscritas a los grupos oxigenados crece mientras que la contribución de la banda correspondiente a enlaces C-C disminuye. Hasta los 200 °C se observa un pequeño aumento progresivo en la banda a 286,1 eV, adscrito a los grupos hidroxilo y éter (de 7,8 % hasta

10,2 %). A partir de esta temperatura, la velocidad de crecimiento de esta banda se hace mayor, alcanzando a 260 °C un área de banda del 15 % del total del área de la curva. El contenido en carbonilos, carboxilos y carbonatos (a 287,6 eV, 289,1 eV y 290,6 eV respectivamente), también aumentan con la temperatura, siendo este aumento más pronunciado después de los 240 °C.

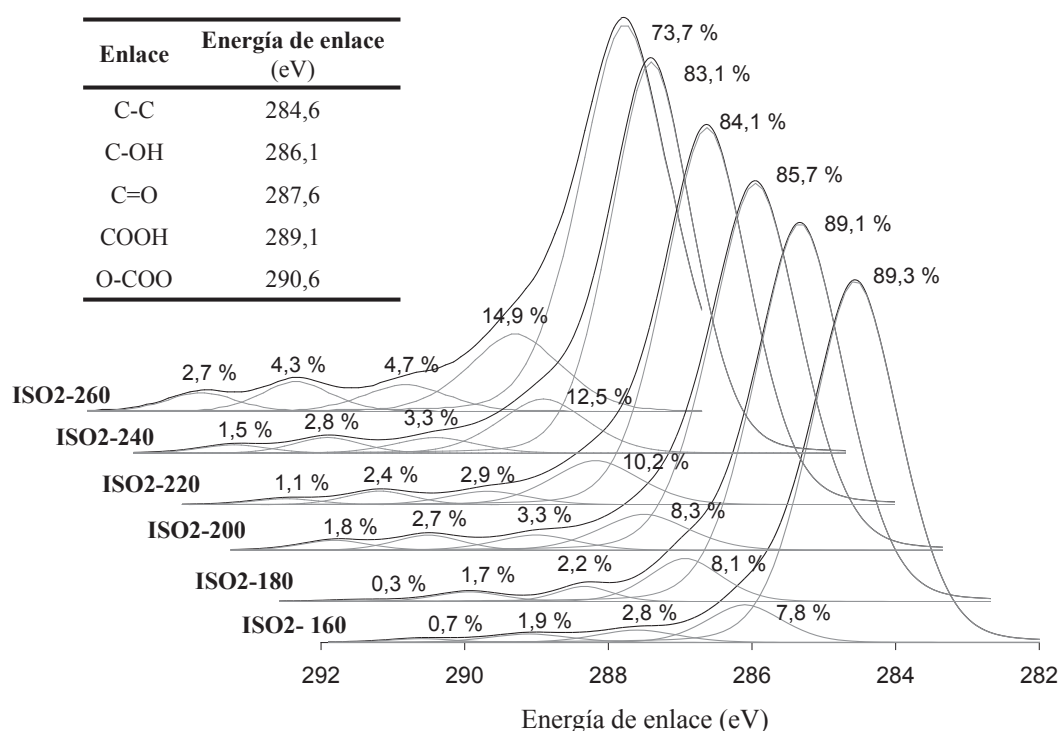


Figura 4.15. Desconvolución de la curva C1s del espectro de XPS para fibras ISO2-X.

Como complemento al XPS, se ha llevado a cabo un estudio de las fibras mediante espectroscopía infrarroja. En la Figura 4.16 se muestran los espectros IRTF de la fibra verde (ISO2-V) y las fibras estabilizadas a distintas temperaturas. Las bandas de tensión C-H alifático, en la región $2990-2800\text{ cm}^{-1}$, disminuyen al aumentar la temperatura de oxidación, mientras que las bandas C-H aromático, a 3040 cm^{-1} apenas varían su intensidad. Puede observarse que para la fibra verde la intensidad de la banda a 1440 cm^{-1} , correspondiente a hidrógenos alifáticos metílicos y metilénicos, es mayor que la de la banda de vibración de tensión C=C en anillos aromáticos, a 1600 cm^{-1} . Con el transcurso de la estabilización, la

banda de hidrógenos alifáticos va perdiendo intensidad con respecto a la banda C=C, que se mantiene con una intensidad constante. Estas variaciones revelan que el oxígeno del aire reacciona preferentemente con el hidrógeno localizado en estructuras alifáticas. Así, el índice de aromaticidad aumenta desde un 0,72 en las fibras verdes hasta un 0,87 en las fibras estabilizadas a 260 °C.

La introducción de grupos carbonilos y carboxilos queda patente en el rápido incremento de la banda a 1700 cm^{-1} , de muy baja intensidad en la fibra verde. Con el transcurso de la oxidación se observa también un aumento en la banda a 3600 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H. Las muestras más estabilizadas (240, 260 °C) presentan hombros a 1760 y 1832 cm^{-1} , correspondientes a anhídridos de ácidos carboxílicos, una banda ancha a 1250 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del enlace C-O-C y a la deformación del enlace C-O-H y una pequeña banda a 1725 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces éster. La aparición de estas dos últimas bandas confirma la interacción entre los grupos oxigenados introducidos a temperaturas inferiores para dar lugar a estructuras entrecruzadas.

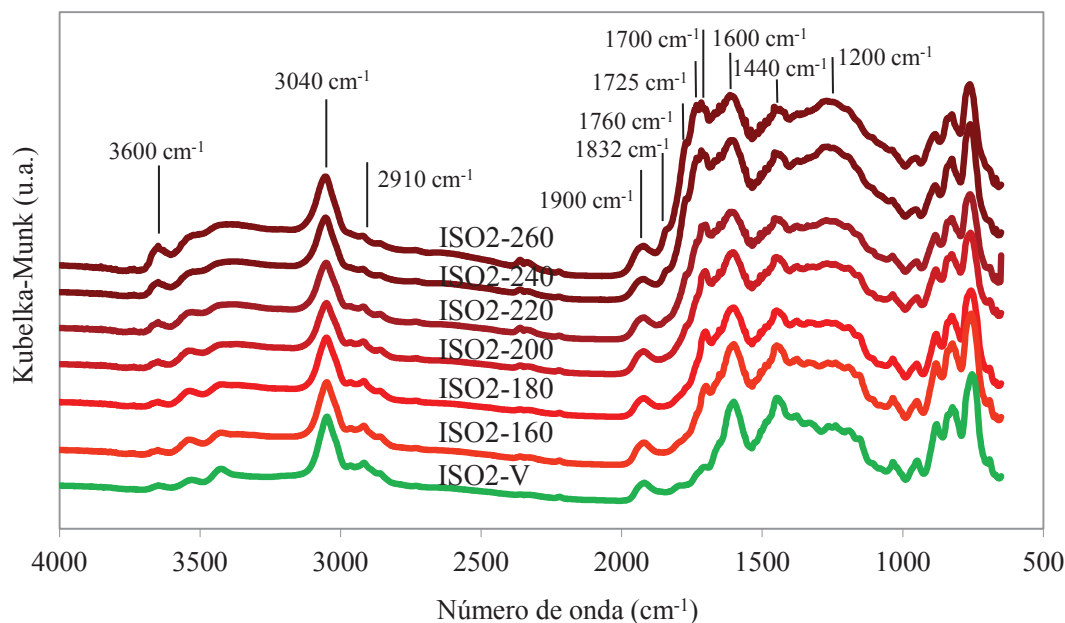


Figura 4.16. Espectros IRTF de las fibras de ISO2-X.

En resumen, la estabilización oxidativa incorpora oxígeno en forma de distintos grupos funcionales. El estudio mediante IRTF de las fibras estabilizadas a distintas temperaturas permite seguir la formación de los diferentes grupos oxigenados con el transcurso de la estabilización. En las primeras fases de la estabilización el oxígeno se incorpora preferentemente en las cadenas alifáticas, en forma de carbonilos, carboxilos e hidroxilos, mientras que en las etapas finales (240, 260 °C) se generan enlaces de entrecruzamiento (*cross-linking*) tipo éter y éster.

4.3.2. Efecto de la estabilización/carbonización en el diámetro de las fibras

El diámetro de las fibras experimenta cambios sustanciales durante la estabilización/carbonización. Respecto a la fibra verde (ISO2-V) las fibras estabilizadas muestran un aumento de su diámetro medio, siendo además este aumento progresivo con el grado de estabilización, alcanzando un diámetro de $24,0 \pm 1,5 \mu\text{m}$ para las fibras ISO2-260 (Figura 4.17). Las observaciones anteriores sugieren que este aumento en el diámetro se debe a la incorporación de oxígeno durante la estabilización. Tras la carbonización (fibras ISO2-C), el diámetro disminuye hasta valores inferiores a los de las fibras verdes. Los diámetros de las fibras de carbono obtenidas mediante la metodología propuesta en este trabajo son de $17,0 \pm 2,0 \mu\text{m}$, valores del orden de las fibras de carbono isótropas comerciales¹².

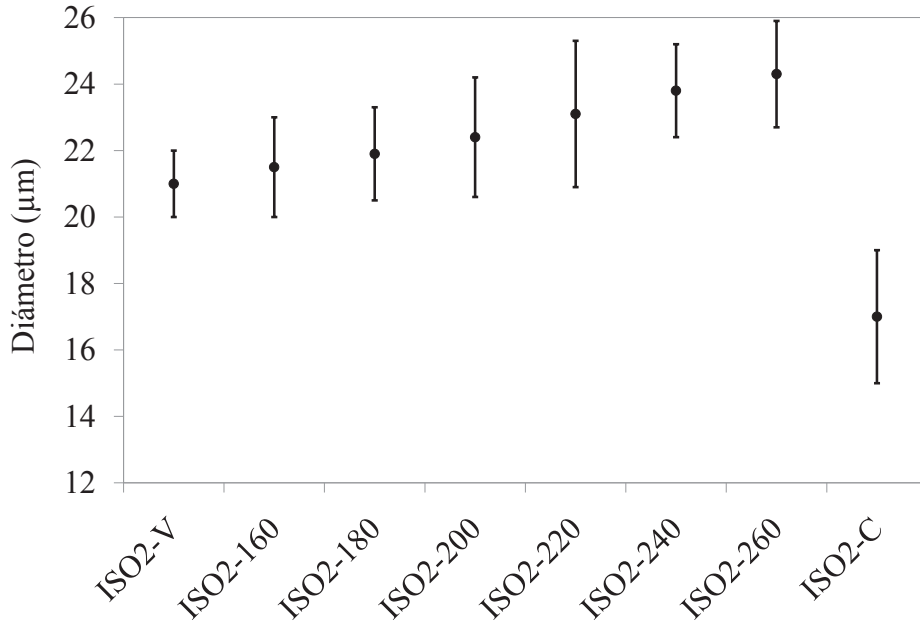


Figura 4.17. Variación del diámetro de las fibras ISO2 tras la estabilización y carbonización (fibra verde: ISO2-V, fibras estabilizadas: ISO2-X y fibras carbonizadas: ISO2-C).

4.3.3. Resistencia a tracción de las fibras de carbono

Una de las aplicaciones más interesantes de las fibras de carbono es su uso como material de refuerzo. Para ello deben presentar valores de resistencia a tracción adecuados y que, como se ha comentado en la introducción, dependen exponencialmente del diámetro de la fibra.

Con el fin de determinar si las fibras obtenidas a partir de breas de aceite de antraceno son adecuadas para este tipo de aplicaciones se realizaron ensayos de resistencia a tracción con las fibras estabilizadas según el perfil R y posteriormente carbonizadas (ISO2-C). Para estudiar la relación de esta propiedad con el diámetro de las fibras, se prepararon fibras verdes a distintas velocidades de bobinado, con el fin de obtener fibras de carbono con una amplia variedad de diámetros.

Los valores de resistencia a tracción obtenidos mostraron la esperada relación exponencial con el diámetro de las mismas (Figura 4.18). Las fibras más gruesas, con diámetros de unas $\sim 50 \mu\text{m}$, exhiben valores de resistencia a tracción menores de 200 MPa, mientras que las fibras de menor diámetro ($\sim 17 \mu\text{m}$) alcanzaron valores superiores a los 1100 MPa. Estos valores son comparables e incluso superiores a los valores recogidos en la

literatura para fibras de carbono isotropas obtenidas a partir de breas^{10,13,14} y se encuentran dentro del rango esperado para una fibra de carbono comercial.

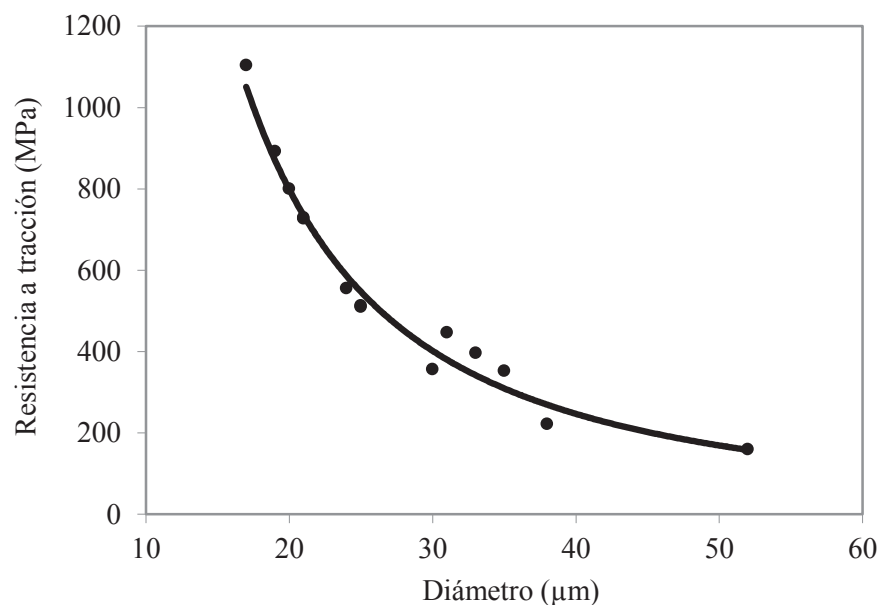


Figura 4.18. Variación de la resistencia a tracción de las fibras de carbono ISO2 con el diámetro de la fibra.

4.3.4. Optimización del perfil temperatura-tiempo de estabilización y su efecto sobre las propiedades mecánicas de las fibras

Como se ha visto en el apartado 4.3.1, la estabilización de fibras verdes ISO2 según el perfil R (Figura 4.11) permite obtener fibras que pueden carbonizarse sin fundir. Además, las fibras carbonizadas exhiben unas propiedades mecánicas comparables a las de las fibras de carbono comerciales (~ 1100 MPa).

El tiempo requerido para la estabilización según el perfil R es de 595 min. Este proceso involucra la aplicación de altas temperaturas durante tiempos prolongados, por lo que requiere un alto consumo de energía. Resulta por lo tanto de interés estudiar la optimización del perfil de estabilización, con el fin de reducir tanto el tiempo como la temperatura sin que ello afecte sustancialmente a su morfología y/o propiedades mecánicas.

¹³ K.S. Yang, D.J. Lee, S.K. Ryu, Y. Korai, Y.J. Kim e I. Mochida. *Korean Journal of Chemical Engineering* **16**, 518 (1999).

¹⁴ A.H. Wazir y L. Kakakhel. *New Carbon Materials* **24**, 83 (2009).

En la Figura 4.19 se muestran varios perfiles de estabilización (R1 a R5) que surgen de eliminar alguna de las etapas isotérmicas iniciales o finales del perfil R, o de disminuir su duración. Las fibras estabilizadas según estos perfiles se denominaron ISO2-RX, donde RX hace referencia al perfil de estabilización. Las muestras carbonizadas se denominaron ISO2-RX-C.

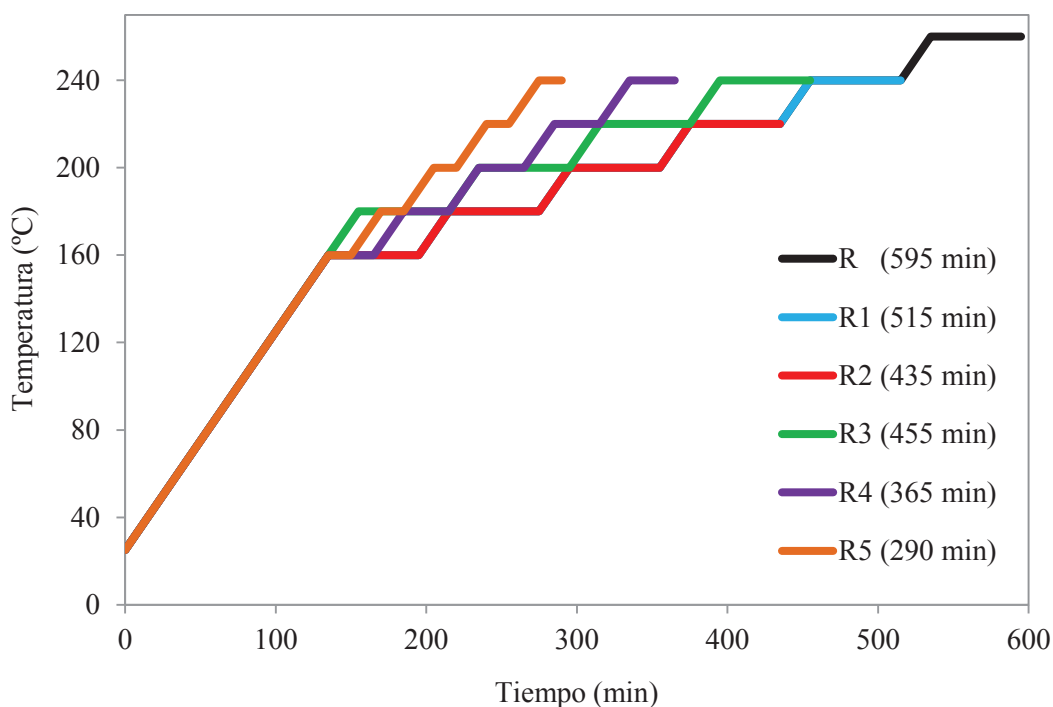


Figura 4.19. Perfiles de estabilización R, R1, R2, R3, R4 y R5.

Los perfiles R1 y R4 dan lugar a fibras en las que su morfología fibrilar no se ve afectada tras su carbonización (Figura 4.20). Sin embargo, las fibras estabilizadas según los perfiles R2, R3 y R5 sufrieron alteraciones morfológicas, bien durante la estabilización o bien durante la carbonización.

Las fibras ISO2-R2 (estabilizadas a 220 °C) reblandecen durante la carbonización dando lugar a un fundido, debido a que no alcanzaron la infusibilidad necesaria durante la estabilización. Por su parte, las fibras ISO2-R3 se adhirieron unas a otras durante la propia estabilización. Se concluye, por tanto, que las fibras verdes de ISO2 deben ser estabilizadas desde temperaturas ≤ 160 °C hasta temperaturas ≥ 240 °C. Estos resultados están de acuerdo

con los presentados en el apartado 4.3.1, donde se observó que a 240 °C tiene lugar la mayor incorporación de oxígeno, una mayor difusión del mismo hacia el interior de la fibra y una mayor formación de enlaces entrecruzados (*cross-linking*).

La reducción del tiempo en las etapas isotérmicas de 60 min a 30 min (perfil R4) permitió obtener fibras de carbono con buen aspecto superficial. Sin embargo, una reducción adicional hasta los 15 min (perfil R5) produjo la fusión de las fibras durante la estabilización.

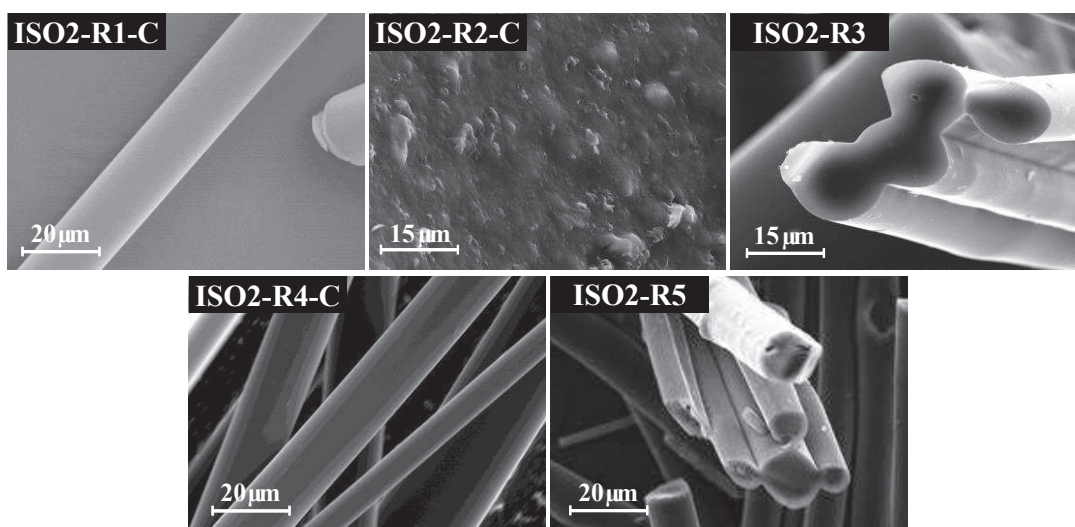


Figura 4.20. Imágenes SEM de las fibras ISO2-R1-C, ISO2R2-C, ISO2-R3, ISO2-R4-C e ISO2-R5.

El perfil de estabilización R4 sería, por tanto, el más corto de los propuestos que garantiza la infusibilidad de las fibras. Sin embargo, cuando las fibras de carbono se destinan a aplicaciones estructurales, es preciso comprobar que la reducción del perfil de estabilización no cause un deterioro de las propiedades mecánicas de las fibras. Hayashi y col.¹⁵ utilizaron perfiles muy cortos para la estabilización de fibras isotropas que, si bien garantizan la infusibilidad de las mismas, las propiedades mecánicas de las fibras de carbono resultantes son pobres en comparación con las de fibras que fueron estabilizadas siguiendo perfiles de estabilización más largos.

¹⁵ J.I. Hayashi, M. Nakashima, K. Kusakabe, S. Morroka y S. Mitsuda. *Carbon* **33**, 1567 (1995).

Hay que tener en cuenta que, si bien los perfiles R, R1 y R4 aseguran infusibilidad de las fibras, las fibras estabilizadas según estos tres perfiles muestran distintos contenidos en oxígeno (Figura 4.21a). Así, aunque las fibras ISO2-R1 y ISO2-R4 han sido estabilizadas a una misma temperatura final (240 °C), un incremento en la duración de las etapas isotérmicas de 30 min a 60 min favorece una mayor incorporación de oxígeno (8,1 y 7,3 % para ISO2-R1 e ISO2-R4, respectivamente). Esta incorporación de oxígeno es mayor para las fibras estabilizadas a 260 °C (9,6 % para el caso de ISO2-R). En los espectros de IRTF de estas tres muestras (Figura 4.21b) sólo se detectan ligeras diferencias en las intensidades relativas a la banda ancha de absorción asignada al enlace C-O-C (1250 cm⁻¹). La intensidad de esta banda aumenta en el mismo sentido que el contenido en oxígeno (ISO2-R4 < ISO2-R1 < ISO2-R).

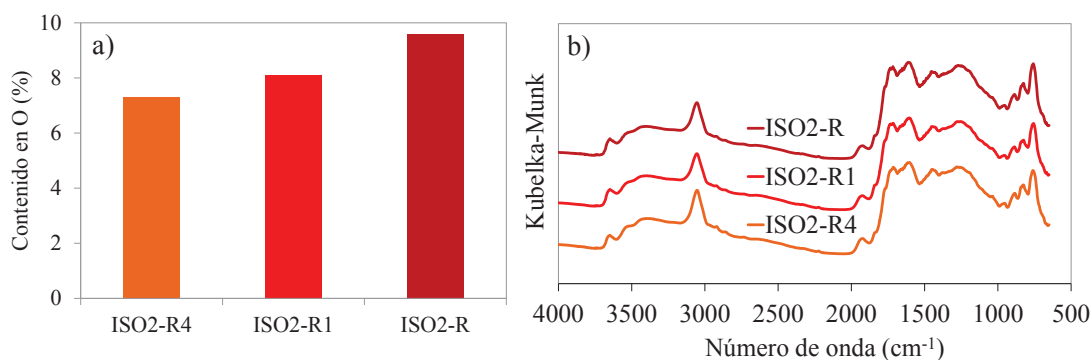


Figura 4.21. Contenido en oxígeno calculado por análisis elemental (a) y espectros IRTF de las fibras ISO2-R4, ISO2-R1 e ISO2-R (b).

En la Figura 4.22 se representan los valores de resistencia a tracción de las fibras estabilizadas según los perfiles R, R1 y R4 y carbonizadas a 900 °C. A título comparativo, se incluye otro perfil de larga duración (perfil S, 1025 min) propuesto por Mora¹⁶ para fibras isotropas preparadas a partir de breas de petróleo (150 °C (4h) + 160 °C (4h) + 180 °C (1h) + 200 °C (1h) + 220 °C (1h) + 250 °C (1h) + 270 °C (1h)).

¹⁶ E. Mora. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo (2004).

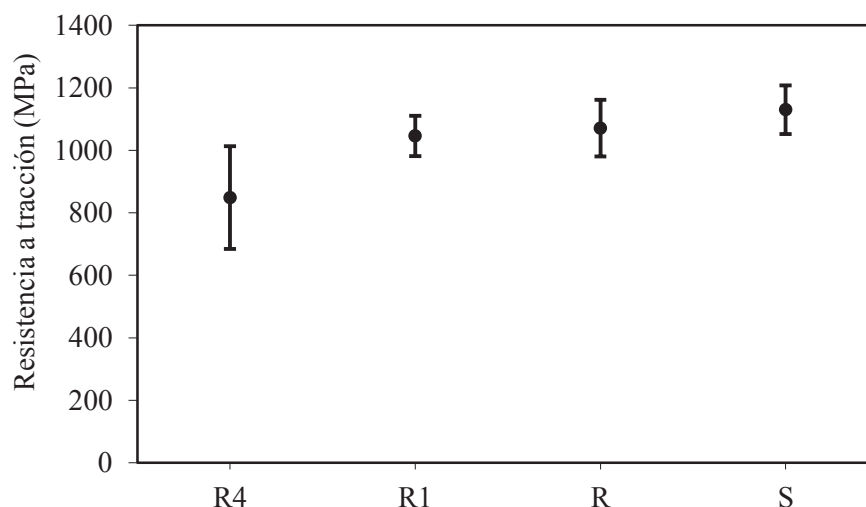


Figura 4.22. Resistencia a tracción de las fibras de carbono ISO2 obtenidas empleando distintos perfiles de estabilización.

El perfil R4 produce fibras estabilizadas que tras su carbonización dan lugar a fibras de carbono con valores de resistencia a tracción de ~ 850 MPa. Al aumentar la duración de las etapas isotérmicas de estabilización de 30 min a 60 min (perfil R1), la resistencia a tracción de las fibras resultantes aumenta hasta ~ 1100 MPa (aprox. un 25 % mayores que en el caso anterior). Un aumento tanto en los tiempos como en los rangos de temperatura empleados (perfiles R y S) no mejora la resistencia a tracción de las fibras de carbono. El perfil R1 se define como el perfil de estabilización más corto de entre los ensayados que, para las fibras de ISO2, ofrece el máximo valor de resistencia a tracción. De este modo, la incorporación de un 8 % de oxígeno en la fibra durante la estabilización garantiza los mayores valores de tensión de rotura en las fibras carbonizadas, no teniendo un efecto positivo el uso de perfiles que favorezcan una mayor incorporación de oxígeno.

De manera análoga a como se ha hecho con la brea de aceite de antraceno ISO2, se definieron los perfiles óptimos para la estabilización de las fibras verdes de ISO1 e ISO3. El perfil más adecuado para estas fibras resultó ser el perfil R3 (Figura 4.19). El mayor punto de reblandecimiento de ISO1 e ISO3 respecto a ISO2 (247, 248 y 218 °C, respectivamente) hizo posible que la estabilización pudiese ser iniciada a temperaturas más elevadas (180 °C). La carbonización de estas fibras dio lugar a las muestras ISO1-R3-C e ISO3-R3-C con diámetros de $16,5 \pm 2,5 \mu\text{m}$ y $22,0 \pm 4,0 \mu\text{m}$, respectivamente, con valores de resistencia a

tracción de ~ 1130 y ~ 990 MPa, respectivamente (Figura 4.23). Estudios llevados a cabo con las fibras obtenidas a partir de ISO1 e ISO3 siguiendo el perfil de estabilización S (1025 min) y posteriormente carbonizadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, evidenciaron que el uso de perfiles de estabilización con mayor duración no se traducían en mejoras sustanciales en la resistencia a tracción de las fibras (Figura 4.23).

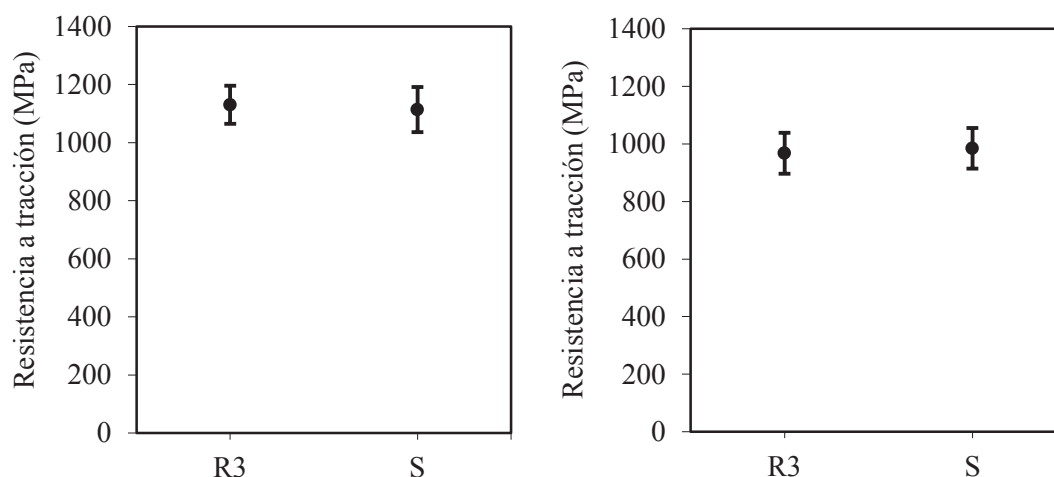


Figura 4.23. Resistencia a tracción de las fibras ISO1(a) e ISO3 (b) estabilizadas según los perfiles R3 y S y posteriormente carbonizadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4. CONCLUSIONES

- ❖ Las breas isotópicas de aceite de antraceno estudiadas en este trabajo presentan un alto rendimiento en carbono, una alta estabilidad térmica hasta temperaturas de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, una total ausencia de partículas sólidas y mesofase y un alto punto de reblandecimiento. Todas estas características permiten su uso para la obtención de fibras mediante el método de *melt-spinning* sin necesidad de realizar ningún pretratamiento como los requeridos en el caso de breas estándar (breas de alquitrán de hulla y breas de petróleo).

- ❖ Las breas de aceite de antraceno con una composición más homogénea en cuanto a tamaños moleculares se hilan con mayor rendimiento (hasta el 35 %) y dan lugar a fibras con menor diámetro.
- ❖ El hilado de breas de aceite de antraceno por el método de *melt-spinning* requiere el uso de temperaturas aproximadamente 30 °C por encima de su punto de reblandecimiento. Para una temperatura de hilado y diámetro de *espinerete* dados, aumentos en la velocidad de bobinado y disminuciones en la presión de extrusión dan lugar a fibras con menores diámetros. Bajo las mismas condiciones de presión de extrusión y velocidad de bobinado, el uso de un *espinerete* de 300 µm permite obtener diámetros de fibra verde de ~ 31 µm. Sin embargo, con un *espinerete* de 500 µm y utilizando presiones de extrusión más bajas, es posible obtener fibras verdes con diámetros de ~ 23 µm.
- ❖ Durante la estabilización oxidativa de las fibras verdes tiene lugar una incorporación progresiva de oxígeno desde los 160 °C. A partir de los 220 °C la velocidad de incorporación de oxígeno aumenta debido a una mayor reactividad con el aire. A esta temperatura se observa también la formación de enlaces entrecruzados (*cross-linking*) y una mayor difusión de oxígeno hacia el interior de la fibra, lo que favorece una estabilización homogénea del material.
- ❖ Las fibras de carbono procedentes de ISO1, ISO2 e ISO3, estabilizadas de acuerdo con los perfiles optimizados para cada brea, muestran una morfología fibrilar uniforme, con diámetros de ~16-22 µm y valores de resistencia a tracción de 1000-1100 MPa. Estos valores se encuentran dentro del rango requerido para las fibras de carbono isótropas comerciales de uso general.

Capítulo 5

**ACTIVACIÓN QUÍMICA
DE FIBRAS CARBONIZADAS
Y FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR**

Las fibras de carbono activadas (FCA) son materiales con un gran potencial debido a su alta porosidad combinada con los beneficios que le aporta su estructura fibrilar (son fácilmente moldeables, ejercen una baja resistencia hidrodinámica que permite el tratamiento de flujos de gases elevados y no presentan problemas de canaleo y asentamiento)^{1,2}.

En este capítulo se describe la activación química de fibras preparadas a partir de breas de aceite de antraceno mediante la utilización de hidróxido potásico e hidróxido sódico. En términos generales, las condiciones de activación determinan en gran medida las propiedades texturales del material activado³. Por lo tanto, resulta de interés en este trabajo estudiar la influencia de parámetros como la temperatura de activación o la cantidad de agente activante empleada sobre el desarrollo de porosidad en las fibras de brea de aceite de antraceno, así como evaluar las diferencias entre el uso de ambos agentes activantes.

Existen otros factores, intrínsecos a la naturaleza del material, que también influyen sobre el desarrollo de porosidad³. Así, un mayor contenido de algunos heteroátomos (como oxígeno)^{4,5} y un menor grado de carbonización de la fibra⁶ (estructura carbonosa menos consolidada) favorecen mayores desarrollos de porosidad, mientras que en ningún caso se pudieron obtener materiales activados a partir de un precursor sin carbonizar⁷. Partiendo de estos conocimientos previos, en este trabajo se estudia finalmente la viabilidad de la preparación de FCA mediante activación directa de fibras estabilizadas no carbonizadas. Con esta propuesta se pretende unificar tanto la consolidación del material carbonoso como la generación de porosidad en un solo tratamiento térmico. Este método permite prescindir de la etapa previa de carbonización de las fibras, definiéndose así una nueva ruta más sencilla y económica de preparación de fibras activadas.

¹ J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Fibras de carbón: Preparación y Aplicaciones*. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante (1998).

² J.B. Donnet y R.C. Bansal. *Carbon Fibers, Internatoinal Fiber Science and Technology Series*. Marcel Dekker, New York (1990).

³ H. Marsh y F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, Amsterdam (2006).

⁴ F. Derbyshire, R. Andrews, D. Jacques, M. Jagtoyen, G. Kimber y T. Rantell. *Fuel* **80**, 345 (2001).

⁵ L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin y L. Changhou. *Carbon* **43**, 2295 (2005).

⁶ M. Kunowsky, B. Weinberger, F. Lamari Darkrim, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, y A. Linares-Solano. *International Journal of hydrogen energy* **33**, 3091 (2008).

⁷ M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso. *Colloid Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **241**, 15 (2004).

5.1. EFECTO DEL AGENTE ACTIVANTE EN LAS FIBRAS CARBONIZADAS

En este estudio se utilizaron fibras de carbono preparadas a partir de la brea ISO3, según se describe en el Capítulo 4 de este trabajo. La activación se llevó a cabo bajo diferentes condiciones experimentales para evaluar el efecto que tienen la temperatura de activación (700 y 900 °C), el tipo de agente activante (KOH y NaOH) y la proporción en peso agente activante/fibra utilizada (1/1, 3/1, 5/1, 7/1 y 9/1) sobre la porosidad desarrollada en las fibras activadas. Para todas las activaciones el tiempo de permanencia a la máxima temperatura fue de 1 h. Las muestras generadas durante este estudio se denominaron atendiendo al agente químico empleado, a la proporción en peso agente/fibra y a la temperatura de activación. Así, la primera de las muestras, denominada K-1/1-700, consistiría en las fibras de carbono activadas con KOH en proporción 1/1 (1g de KOH por gramo de fibra) a 700 °C.

5.1.1. Activación con KOH

Todas las muestras activadas con KOH, tanto a 700 como a 900 °C, conservaron su morfología fibrilar y no mostraron defectos en su superficie, como se deduce de las imágenes de microscopía electrónica de barrido recogidas en las Figuras 5.1 y 5.2.

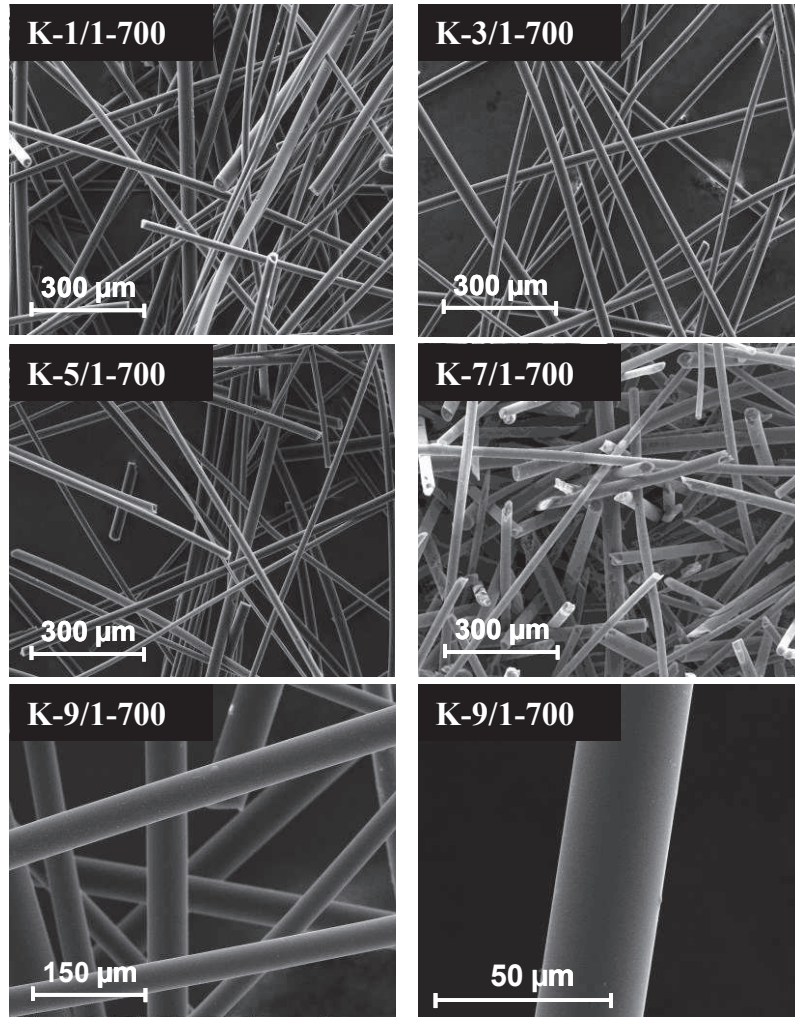


Figura 5.1. Imágenes de SEM de las fibras carbonizadas activadas con KOH a 700 °C.

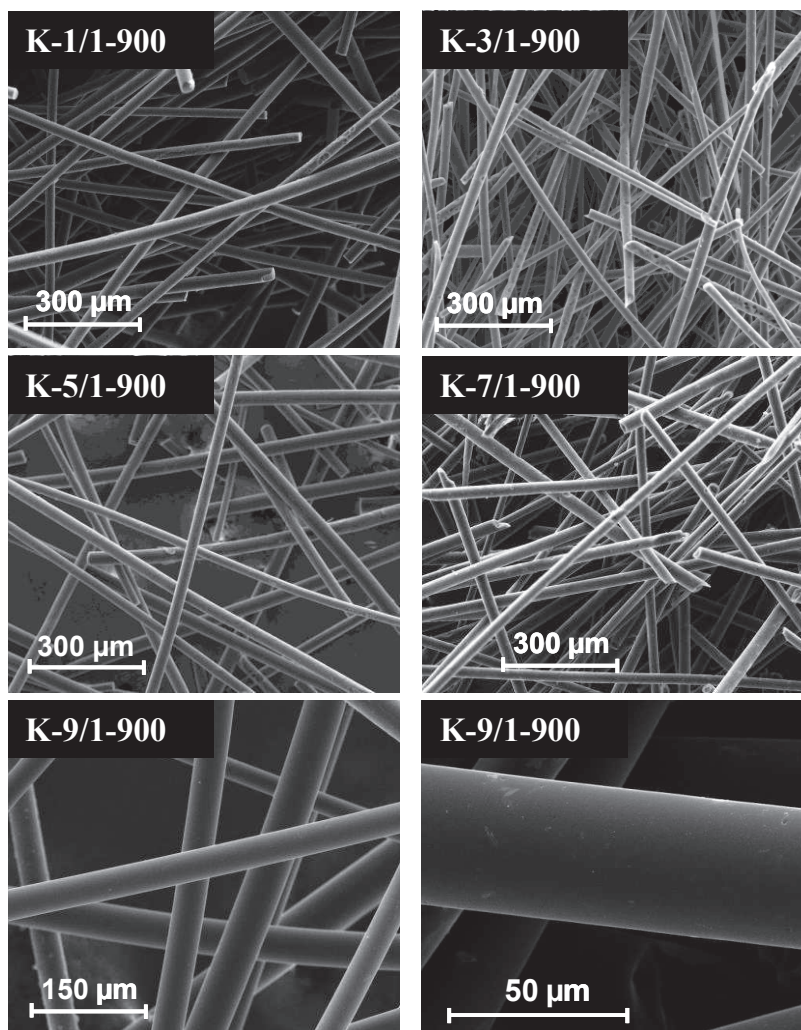


Figura 5.2. Imágenes de SEM de las fibras carbonizadas activadas con KOH a 900 °C.

Los rendimientos obtenidos tras cada activación, expresados como % en peso, se recogen en la Tabla 5.1. Para una misma temperatura de activación, el rendimiento disminuye al aumentar la cantidad de agente activante. Así, la muestra K-1/1-700 se obtuvo con un rendimiento del 90 %, mientras que para la muestra K-9/1-700, en la que la cantidad de reactivo alcalino es 9 veces mayor, este rendimiento disminuyó hasta el 49 %. Para una misma cantidad de agente activante, un aumento en la temperatura de activación de 700 a 900 °C también da lugar a un descenso en el rendimiento de activación. Así, mientras que el rendimiento de las fibras K-3/1-700 fue del 82 %, las fibras K-3/1-900 se obtuvieron con un rendimiento del 40 %. Esta disminución de los rendimientos al aumentar la temperatura de

activación se debe a una creciente pérdida de material de carbono debido a una mayor reactividad con el hidróxido a temperaturas más altas³.

Tabla 5.1. Rendimientos de activación y parámetros texturales de las fibras carbonizadas activadas con KOH.

	Rendimiento (%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V₀ (cm ³ g ⁻¹)	V_{me} (cm ³ g ⁻¹)	L₀ (Å)
K-1/1-700	90	33	0,02	0,02	0,00	5
K-3/1-700	82	948	0,40	0,33	0,07	6
K-5/1-700	77	1056	0,45	0,43	0,02	6
K-7/1-700	64	1294	0,60	0,56	0,04	7
K-9/1-700	49	1770	0,83	0,69	0,14	10
K-1/1-900	69	153	0,09	0,06	0,03	8
K-3/1-900	40	1030	0,52	0,38	0,14	9
K-5/1-900	32	1162	0,60	0,45	0,15	9
K-7/1-900	27	1405	0,69	0,54	0,15	11
K-9/1-900	24	1960	0,89	0,70	0,19	15

S_{BET}, área superficial BET

V_P, volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/Po~0,99

V₀, volumen de microporos

V_{me}, volumen de mesoporos

L₀, tamaño medio de poro

La textura superficial de las muestras activadas se estudió a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K. Las curvas obtenidas para las fibras carbonizadas activadas con KOH a 700 y 900 °C se muestran en las Figuras 5.3a y b. Todas las isotermas se ajustan al tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC⁸. Estas isotermas presentan una alta adsorción de N₂ a presiones relativas bajas (<0,1), indicativo de una alta microporosidad⁹. Las isotermas de las muestras activadas con proporciones de KOH de 1/1 a ambas temperaturas exhiben una adsorción de N₂ muy baja, probablemente debido a que la

⁸ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniwska. *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).

⁹ K. Kakei, S. Ozeki, T. Suzuki y K. Kaneko. *Journal of the Chemical Society* **86**, 371 (1990).

microporosidad generada tiene un tamaño demasiado estrecho, de forma que las moléculas de N_2 tienen problemas de difusión¹⁰.

Un aumento en la proporción de KOH da lugar a un incremento en la capacidad de adsorción de las muestras, así como al ensanchamiento de los codos a bajas presiones relativas (Figura 5.3). Estos hechos sugieren una mayor formación de microporos y un progresivo ensanchamiento de los mismos al aumentar la cantidad de KOH³. Estos efectos son más pronunciados cuando las muestras se activan a 900 °C (Figura 5.3b).

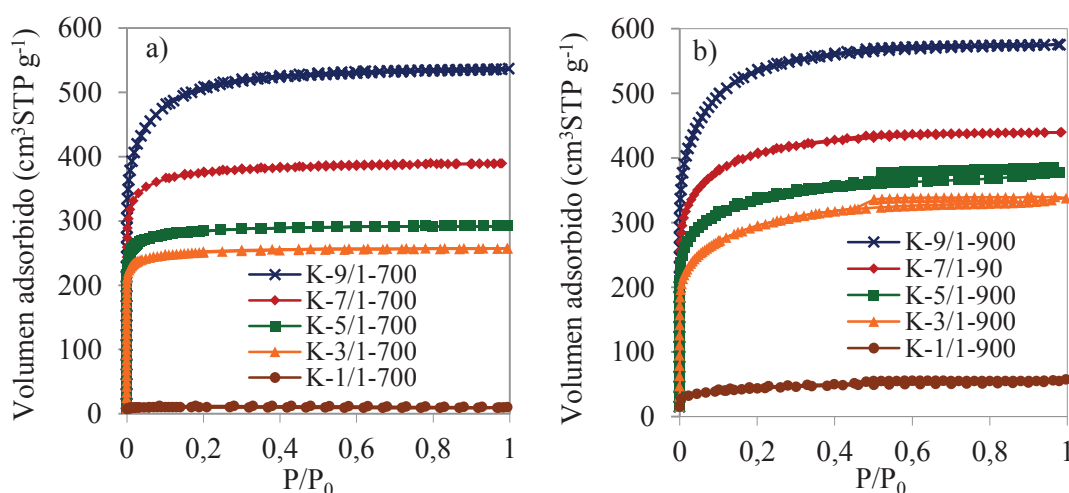


Figura 5.3. Isothermas de adsorción de N_2 para las fibras carbonizadas activadas con KOH a 700 °C (a) y 900 °C (b).

Los mecanismos de intercalación del K (o de sus compuestos), así como las reacciones redox de gasificación entre la fibra y el KOH^{11,12} explican una mayor generación de porosidad cuando se emplean mayores cantidades de KOH y mayores temperaturas de activación. Además, a temperaturas superiores a los 800 °C los gases generados a partir de estas reacciones (principalmente H_2O , CO_2 y CO) también pueden reaccionar con la fibra produciendo su gasificación (activación física)¹² reduciendo así el rendimiento de activación, lo cual está de acuerdo con la importante disminución del rendimiento observada al aumentar la temperatura de activación de 700 a 900 °C.

¹⁰ D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M.A. de la Casa Lillo y A. Linares-Solano. *Langmuir* **12**, 2820 (1996).

¹¹ D. Lozano-Castelló, J.M. Calo, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **45**, 2529 (2007).

¹² M.A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **42**, 1371 (2004).

Los parámetros texturales más significativos, calculados a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, se recogen en la Tabla 5.1. A ambas temperaturas, el área superficial BET aumenta con la cantidad de KOH empleada. Las fibras carbonizadas activadas con proporciones de 1/1 muestran valores de S_{BET} bajos (33 y $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para las fibras carbonizadas activadas a 700 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) y crece de forma significativa al emplear proporciones de 3/1 o mayores, hasta alcanzar valores de S_{BET} de casi $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (K-9/1-900). Debe tenerse en cuenta que, a pesar de que el rendimiento de activación disminuye significativamente cuando se pasa de 700 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, las diferencias encontradas en los valores de área superficial BET de muestras activadas con la misma proporción de KOH no es muy acusada ($< 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en todos los casos). Los altos valores de área superficial BET se relacionan, principalmente, con un alto volumen de microporos (V_0), calculado al aplicar la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de la isoterma de N_2 ¹³. Este parámetro aumenta con la concentración de KOH hasta alcanzar valores de $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ en las muestras más activadas. Para todas las condiciones estudiadas se observó un bajo desarrollo de mesoporosidad, el cual alcanza un valor máximo de $0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para la muestra K-9/1-900.

En la Figura 5.4 se representan las distribuciones de tamaño de poros obtenidas tras aplicar el método QSDFT a los datos de adsorción de N_2 . Las fibras activadas a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ y empleando proporciones de KOH/fibra de hasta 7/1 dan lugar a fibras estrictamente microporosas (Figura 5.4a), con tamaño medio de poros (L_0 , calculado a partir de los datos de la isoterma tras aplicar la ecuación de Stoeckly y Ballerini¹⁴) de entre 5 y 7 \AA (Tabla 5.1). Estas distribuciones son claramente más estrechas que las encontradas por otros autores para la activación química de fibras comerciales preparadas a partir de brea (centradas por encima de los 10 \AA)¹⁵. Tanto un aumento en la proporción de KOH/fibra (hasta 9/1), como el empleo de una temperatura mayor de activación ($900 \text{ }^\circ\text{C}$), dan lugar a un ensanchamiento de los microporos (Tabla 5.1, Figuras 5.4a y b). Las muestras activadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ muestran una distribución de tamaño de poros bimodal. Esta distribución es más acusada cuanto mayor es la relación KOH/fibra (Figura 5.4b). El primer pico se corresponde con poros de un tamaño

¹³ M.M. Dubinin. *Carbon* **23**, 373 (1985).

¹⁴ H.F. Stoeckly y L. Ballerini. *Fuel* **70**, 557 (1991).

¹⁵ J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **42**, 1367 (2004).

de unos 7 Å, mientras que el segundo se corresponde con poros que aproximadamente duplican este tamaño. Esto puede deberse a que, con la severidad de la activación, se produce la destrucción de las paredes de microporos adyacentes dando lugar a microporosidad de mayor tamaño.

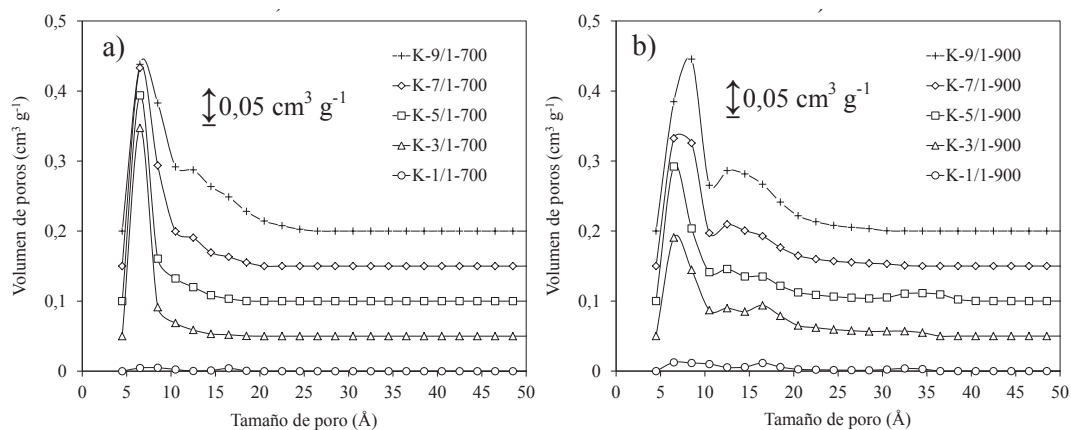


Figura 5.4. Distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras carbonizadas activadas con KOH a 700 (a) y 900 °C (b).

5.1.2. Activación con NaOH

Análogamente al estudio con KOH, en la activación con NaOH las proporciones NaOH/fibra (g/g) usadas fueron: 1/1, 3/1, 5/1, 7/1 y 9/1 y las temperaturas de activación 700 y 900 °C. Tras la activación, todas las fibras conservaron su morfología fibrilar y una superficie libre de defectos (Figuras 5.5 y 5.6).

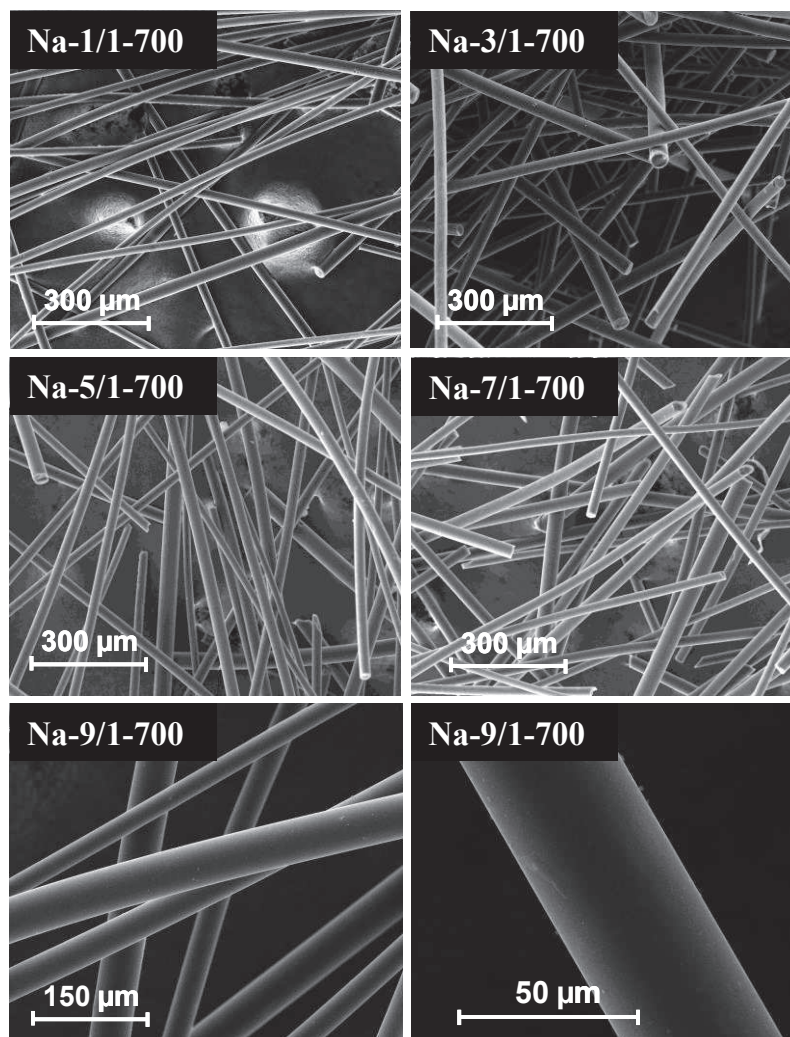


Figura 5.5. Imágenes de SEM de las fibras carbonizadas activadas con NaOH a 700 °C.

En la Tabla 5.2 se recogen los rendimientos de la activación con NaOH de las fibras carbonizadas. Estos rendimientos oscilan entre el 89 (Na-1/1-700) y el 10 % (Na-9/1-900) y, como en el caso de las fibras carbonizadas activadas con KOH, disminuyen tanto con la cantidad de NaOH empleada como con la temperatura.

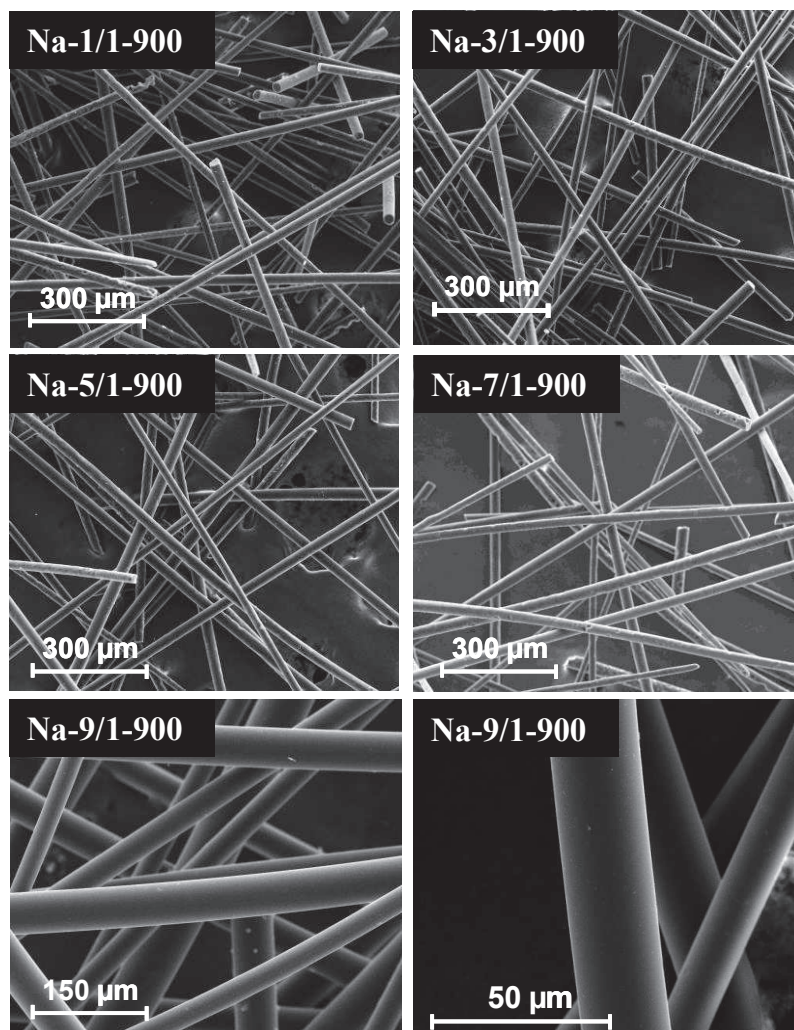


Figura 5.6. Imágenes de SEM de las fibras carbonizadas activadas con NaOH a 900 °C.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K obtenidas para las fibras carbonizadas activadas con NaOH se muestran en la Figura 5.7. Las isotermas obtenidas vuelven a ser de tipo I según la clasificación de la IUPAC⁸. Sin embargo, en comparación con la activación con KOH, sólo la muestra activada en proporción 1/1 a 700°C (Na-1/1-700) exhibe una adsorción de N₂ muy baja, lo que sugiere una mayor reactividad de las fibras con el NaOH a alta temperatura.

Tabla 5.2. Rendimientos de activación y parámetros texturales de las fibras carbonizadas activadas con NaOH.

	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _{me} (cm ³ g ⁻¹)	L ₀ (Å)
Na-1/1-700	89	44	0,03	0,00	0,03	10
Na-3/1-700	75	907	0,43	0,39	0,04	13
Na-5/1-700	47	1191	0,56	0,49	0,07	13
Na-7/1-700	28	1291	0,62	0,50	0,12	15
Na-9/1-700	19	1425	0,77	0,48	0,29	16
Na-1/1-900	48	537	0,27	0,23	0,04	10
Na-3/1-900	33	1101	0,52	0,41	0,11	12
Na-5/1-900	23	1349	0,70	0,49	0,21	14
Na-7/1-900	19	1738	0,94	0,59	0,35	17
Na-9/1-900	10	1528	0,81	0,44	0,37	-

S_{BET}, área superficial BET

V_p, volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/P₀~0,99

V₀, volumen de microporos

V_{me}, volumen de mesoporos

L₀, tamaño medio de poro

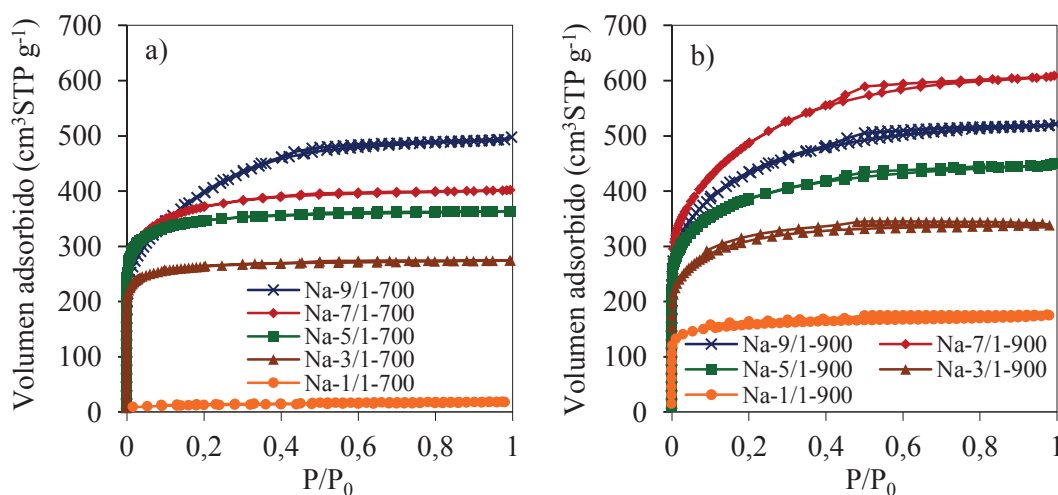


Figura 5.7. Isothermas de adsorción de N₂ para las fibras carbonizadas activadas con NaOH a 700 (a) y 900 °C (b).

Si se comparan las capacidades de adsorción de fibras activadas a las dos temperaturas se observa una tendencia distinta. Para las muestras activadas a 700 °C la

capacidad de adsorción aumenta progresivamente con la proporción de NaOH empleada para su activación. El codo de la isoterma se hace más ancho para la proporción NaOH/fibra de 9/1, lo cual es indicativo de un ensanchamiento de los microporos. En las muestras activadas a 900 °C la capacidad de adsorción de nitrógeno alcanza un máximo para la muestra Na-7/1-900, disminuyendo después para la muestra Na-9/1-900. Los codos de todas las isotermas de las fibras activadas a 900 °C son comparativamente más anchos que los obtenidos para las muestras activadas a 700°C.

Los datos de la Tabla 5.2 confirman que para las muestras activadas a 700 °C, tanto el S_{BET} como el volumen total de poros (V_{P}) aumentan con la proporción de NaOH empleada. La muestra más activada, Na-9/1-700, exhibe un S_{BET} de $1425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un V_{P} de $0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. El volumen de microporos alcanza un máximo de $0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ en la muestra Na-7/1-700, para luego disminuir en Na-9/1-700 ($0,48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Este hecho puede ser debido a la destrucción de las paredes de los microporos en las muestras más activadas y a la formación de mesoporos ($0,12$ y $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para Na-7/1-700 y Na-9/1-700, respectivamente).

Las fibras de carbono activadas a 900 °C tienen mayores valores de S_{BET} y V_{P} que las fibras activadas a 700 °C, lo que puede deberse, al menos en parte, a una gasificación del material por los gases obtenidos en las reacciones que tiene lugar entre las fibras y los compuestos de Na^{12} . El máximo valor de S_{BET} se alcanza con la muestra activada en una proporción 7/1 (Na-7/1-900, $1738 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y disminuye cuando se aumenta la proporción de agente activante (Na-9/1-900, $1528 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dado que la superficie microporosa es la que contribuye mayoritariamente al valor del área superficial BET³, este resultado sugiere una destrucción de las paredes de los microporos generando una apreciable mesoporosidad que para la muestra Na-9/1-900 alcanza el valor más alto ($0,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

En la Figura 5.8 se representan las distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) calculadas para las fibras activadas con NaOH. Aunque las muestras son principalmente microporosas, se detecta formación de mesoporos estrechos ($<50 \text{ \AA}$) con el uso de altas concentraciones de NaOH. En la curva correspondiente a la muestra Na-9/1-700 se observa una distribución de tamaño de poros bimodal en la que el segundo pico se corresponde a un tamaño de poro que aproximadamente dobla al del primer pico. Más aún, en las muestras activadas a 900 °C, donde la contribución de los mesoporos es mayor (Tabla 5.2), se observa

una distribución trimodal, en la que el tamaño correspondiente al tercer pico ($\sim 33 \text{ \AA}$) es aproximadamente el doble del tamaño del pico anterior. Esto sugiere que la formación de mesoporos viene dada por la destrucción de los microporos previamente formados. Como consecuencia del ensanchamiento de los microporos y la creación de mesoporos, los valores de tamaño medio de poro calculado para estas muestras aumentan con la cantidad de NaOH empleada y la temperatura de activación desde los 10 a los 17 \AA (Tabla 5.2). El tamaño medio de poro para la muestra Na-9/1-900 no pudo ser calculado debido a las restricciones de la ecuación de Stoeckli y Ballerini ($17 \text{ kJ mol}^{-1} < E_0 < 35 \text{ kJ mol}^{-1}$, Capítulo 3).

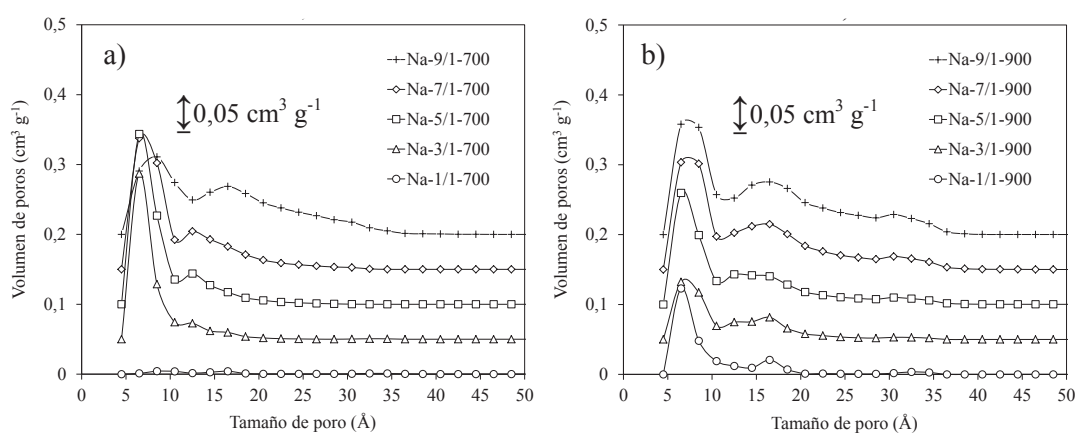


Figura 5.8. Distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras carbonizadas activadas con NaOH a 700 (a) y 900 °C (b).

5.1.3. Comparación entre KOH y NaOH como agentes activantes de fibras carbonizadas

A la vista de los resultados anteriores, la activación de las fibras de carbono con KOH y NaOH da lugar a fibras fundamentalmente microporosas que conservan su morfología fibrilar y una superficie libre de defectos, aunque con algunas diferencias.

En general, los rendimientos de activación son mayores en el caso de las fibras activadas con KOH (Tablas 5.1 y 5.2). Incluso para muestras con un S_{BET} y V_{P} similares (p.ej. K-7/1-700 y Na-7/1-700), el rendimiento de activación es considerablemente menor en el caso de las muestras activadas con NaOH (64 y 28 %, respectivamente). Esto indica que el NaOH gasifica la fibra de una forma menos efectiva en cuanto a la generación de porosidad se refiere que el KOH.

Bajo las condiciones más severas (agente activante/fibra: 9/1, 900 °C) el KOH da lugar a un alto desarrollo de microporos ($0,89 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) con una baja formación de mesoporosidad ($0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Esto permite obtener fibras de carbono activadas con el mayor valor de S_{BET} ($\sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este valor de S_{BET} ligeramente supera los $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el caso de Na-7/1-900 debido a que un aumento en la proporción de agente activante favorece el ensanchamiento de los microporos y la formación de mesoporosidad (hasta $0,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para la muestra Na-9/1-900).

Las fibras activadas con KOH a 700 °C muestran distribuciones de tamaños de poro estrechas, con tamaños medios de poro $< 10 \text{ \AA}$, que se aumentan con la temperatura de activación (hasta los 15 \AA para la muestra activada en las condiciones más severas). Por su parte, la activación con NaOH da lugar a distribuciones de tamaño de poros más anchas (Figura 5.8), en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores¹⁵, con tamaños medios de poro superiores a los 10 \AA en todos los casos.

5.2. EFECTO DEL AGENTE ACTIVANTE EN LAS FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR

Como se ha descrito en capítulos anteriores, la preparación de fibras de carbono conlleva una etapa de carbonización de las fibras estabilizadas. Dado que el proceso de activación se lleva a cabo a temperaturas próximas a las de carbonización (700 – 900 °C), en este apartado se estudia la viabilidad de la activación directa de fibras estabilizadas, es decir, que no han pasado por una etapa final de carbonización. Esta nueva ruta de preparación de fibras estabilizadas activadas permite aunar los procesos de carbonización y activación en una sola etapa, reduciendo así tanto el tiempo como el consumo energético requeridos para la preparación de estos materiales.

Las fibras de partida empleadas para este estudio son las mismas fibras que las empleadas en el apartado 5.2, pero sin haber pasado por la etapa final de carbonización (fibras estabilizadas no carbonizadas). Como agentes activantes se usaron los hidróxidos sódico y potásico y las activaciones se llevaron a cabo empleando distintas proporciones

agente activante/fibra (de 1/1 a 4/1) y distintas temperaturas de activación (700 y 900 °C). Para todas las activaciones el tiempo de residencia a la máxima temperatura fue de 1 h. Las muestras se denominaron atendiendo al agente activante empleado, a la proporción agente activante/fibra y a la temperatura de activación. Así, la primera de las muestras, EK-1/1-700, corresponde a las fibras estabilizadas que fueron activadas usando una proporción en peso KOH/fibra de 1/1 y a 700 °C de temperatura.

5.2.1. Activación con KOH

En la Figura 5.9 se muestran las imágenes de SEM de las fibras estabilizadas activadas con KOH a 700 °C. Las fibras activadas usando proporciones de KOH de 1/1, 2/1 y 3/1 conservaron su estructura fibrilar, lo que confirma la viabilidad de la activación directa de fibras estabilizadas con KOH evitando la tradicional etapa de carbonización. En ellas se observa la formación de macroporos visibles al SEM, y en algunos casos una ligera curvatura de las fibras como consecuencia de su activación. Sin embargo, en ningún caso tuvo lugar la fusión o adherencia entre fibras. Más aún, la activación de fibras estabilizadas usando una proporción de KOH de 4/1 dio lugar a un material pulverulento en el que todavía se aprecian formas fibrilares, lo que indica que la pérdida de la morfología fibrilar se debe más a una excesiva formación de poros que a su reblandecimiento. Este comportamiento difiere del observado durante la activación de las fibras carbonizadas, que pudieron ser activadas bajo proporciones KOH/fibra de hasta 9/1. Este hecho sugiere una posible interacción entre el KOH y los grupos oxigenados introducidos durante la estabilización que da lugar a un proceso de activación más efectivo. Un posible ejemplo de estas interacciones puede ser la hidrólisis alcalina de enlaces tipo éster (que aparecen durante la estabilización con la formación de estructuras entrecruzadas) cuando se eleva la temperatura en presencia de hidróxidos. Al elevar la temperatura de activación hasta los 900 °C solo las fibras estabilizadas activadas bajo proporciones de KOH/fibra de 1/1 y 2/1 conservaron su estructura fibrilar, si bien las fibras EK-2/1-900 sufrieron también cierto grado de fragmentación (Figura 5.10).

Los rendimientos obtenidos para las fibras activadas a 700°C se encuentran entre el 81 y el 44 %, disminuyendo este rendimiento a medida que aumenta la proporción KOH/fibra empleada (Tabla 5.3). Cuando se aumenta la temperatura hasta los 900°C, los rendimientos

de activación se sitúan entre el 58 y el 32 %, valores significativamente más bajos que los anteriores (Tabla 5.3). Merece la pena mencionar que, dado que las fibras estabilizadas no han sido sometidas a un proceso de carbonización, la pérdida de peso no se debe solamente a la reactividad con el agente activante, sino también a las reacciones de polimerización y condensación debidas al propio tratamiento del material de carbono a altas temperaturas, que da lugar a una importante eliminación de volátiles¹⁶.

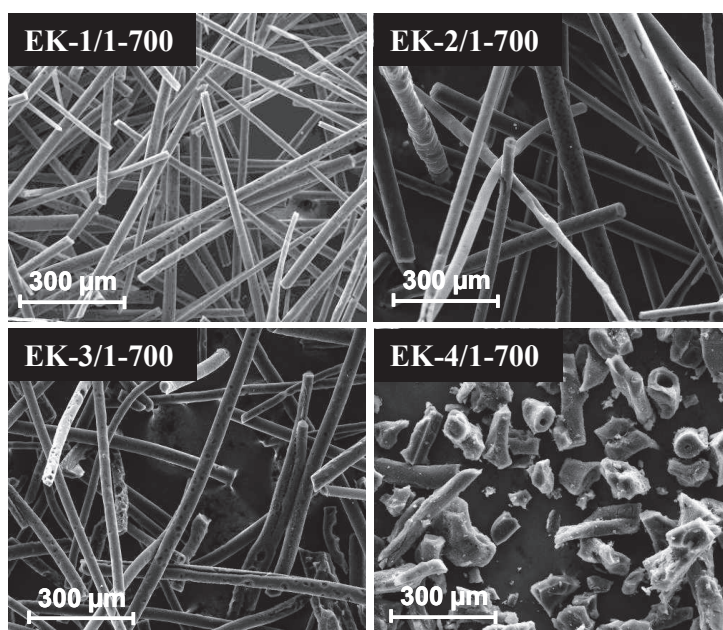


Figura 5.9. Imágenes de SEM de las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con KOH a 700 °C.

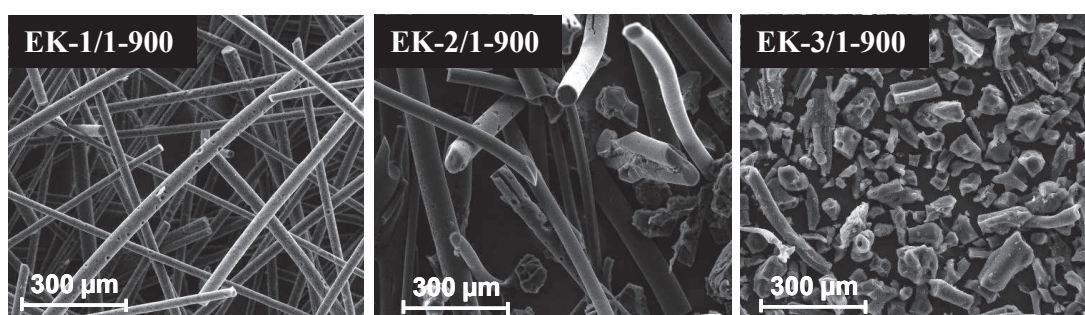


Figura 5.10. Imágenes de SEM de las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con KOH a 900 °C.

¹⁶ H. Tillmans. *Fuel* **64**, 1197 (1985).

Tabla 5.3. Rendimientos de activación y parámetros texturales de las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con KOH.

	Rendimiento (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{me} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	L_0 (Å)
EK-1/1-700	81	527	0,26	0,22	0,05	6
EK-2/1-700	68	1396	0,76	0,56	0,21	9
EK-3/1-700	44	1720	0,98	0,64	0,34	11
EK-1/1-900	58	1118	0,58	0,46	0,12	8
EK-2/1-900	32	1510	0,73	0,60	0,13	10

S_{BET} , área superficial BET

V_{p} , volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N_2 a $P/P_0 \sim 0,99$

V_0 , volumen de microporos

V_{me} , volumen de mesoporos

L_0 , tamaño medio de poros

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de estas muestras se recogen en la Figura 5.11. Las isotermas son de tipo I según la IUPAC⁸, con una alta adsorción de N_2 a presiones relativas bajas, característico de sólidos microporosos. La capacidad de adsorción de las muestras aumenta tanto con la proporción de KOH empleada como con la temperatura de tratamiento. La isoterma de EK-1/1-700 presenta un codo muy estrecho, que se vuelve más ancho al aumentar la cantidad de KOH o la temperatura de activación; ésto junto con la aparición de ciclos de histéresis indica un ensanchamiento de los microporos con formación de mesoporosidad¹⁷. La muestra EK-3/1-700 presenta, además, una pendiente ascendente durante todo el rango de presiones relativas, como consecuencia de la adsorción en superficie no microporosa¹⁷.

¹⁷ R.Ch. Bansal, J.B. Donnet y F. Stoeckli. *Active Carbon*. Marcel Decker, Nueva York (1988).

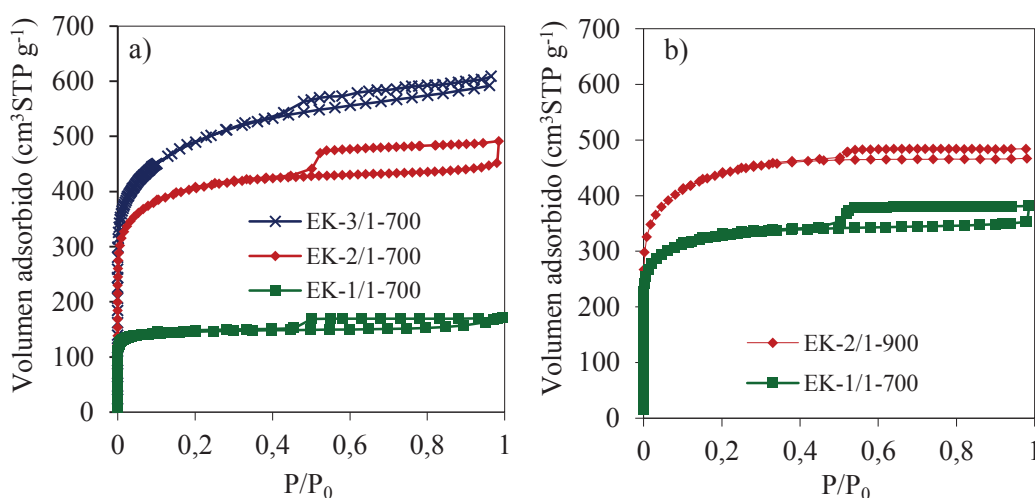


Figura 5.11. Isothermas de adsorción de N₂ para las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con KOH a 700 (a) y 900 °C (b).

Comparando las fibras activadas con una misma proporción de KOH a distintas temperaturas, se observa que las fibras activadas a 900 °C tienen una mayor porosidad (S_{BET} de 527 y 1118 m² g⁻¹ para EK-1/1-700 y EK-1/1-900, respectivamente). Sin embargo, la activación a 700 °C permite el empleo de una proporción de KOH de 3/1 sin la pérdida de la morfología fibrilar, lo que hace posible obtener fibras estabilizadas activadas con la mayor área superficial BET y el mayor volumen de poro (1720 m² g⁻¹ y 0,98 cm³ g⁻¹ respectivamente, para la muestra EK-3/1-700).

En la Figura 5.12 se representan las distribuciones de tamaño de poros obtenidas para estas muestras a partir de los datos de adsorción de N₂. La muestra EK-1/1-700 exhibe un pico estrecho a un tamaño de poro de unos 7 Å que se va ensanchando hacia tamaños de poro mayores con el empleo de mayores proporciones de KOH y mayores temperaturas (900 °C). De la misma manera, el tamaño medio de poro aumenta desde los 6 Å, para la muestra EK-1/1-700, hasta los 11 Å, para la muestra EK-3/1-700 (Tabla 5.3). Todas las muestras presentan picos a un tamaño de poro entre 30 y 40 Å. Este hecho, junto con la formación de macroporosidad observable al SEM, indica un bajo control en la formación de porosidad durante la activación de fibras estabilizadas.

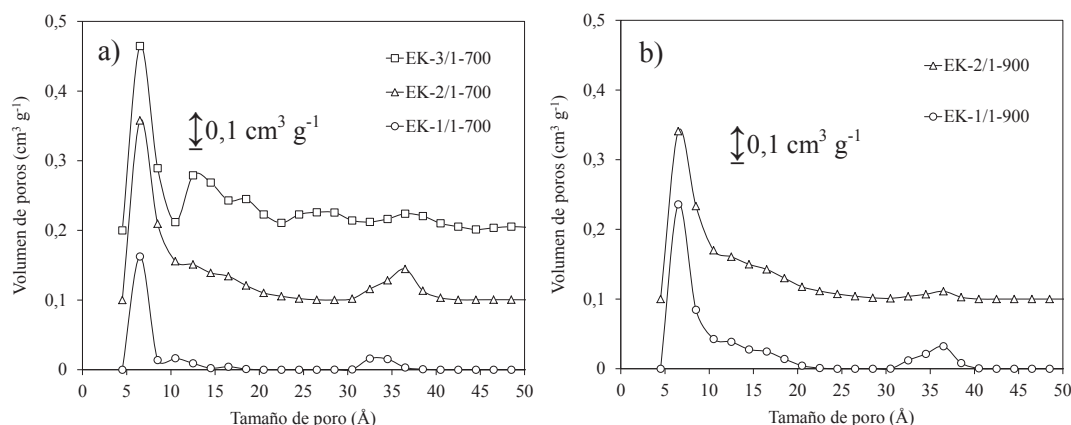


Figura 5.12. Distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con KOH a 700 (a) y 900 °C (b).

5.2.2. Activación con NaOH

Las fibras estabilizadas no carbonizadas se activaron también con NaOH a 700 y 900 °C. Las imágenes SEM de éstas se muestran en la Figura 5.13. La activación a esta temperatura se llevó a cabo con proporciones de NaOH de 1/1, 2/1 y 3/1, resultando fibras que mantuvieron su morfología fibrilar tras la activación, si bien las fibras ENa-2/1-700 y ENa-3/1-700 mostraron la aparición de macroporosidad visible al SEM. Las fibras ENa-3/1-700 exhiben, además, una ligera curvatura que, al igual que en la activación de fibras estabilizadas con KOH, pudo deberse a la reactividad a alta temperatura de los grupos oxigenados de las fibras estabilizadas con el NaOH. Estas interacciones podrían ser las causantes de un reblandecimiento parcial de las fibras que en ningún caso dio lugar a la fusión o adhesión de las mismas (Figura 5.13). Las fibras activadas usando una proporción NaOH/fibra de 4/1 quedaron pulverizadas como consecuencia de una excesiva activación. Al aumentar la temperatura de activación a 900 °C, solamente las fibras ENa-1/1-900 y ENa-2/1-900 conservaron su morfología fibrilar, si bien las fibras ENa-2/1-900 sufrieron cierto grado de fragmentación y la aparición de curvaturas (Figura 5.14).

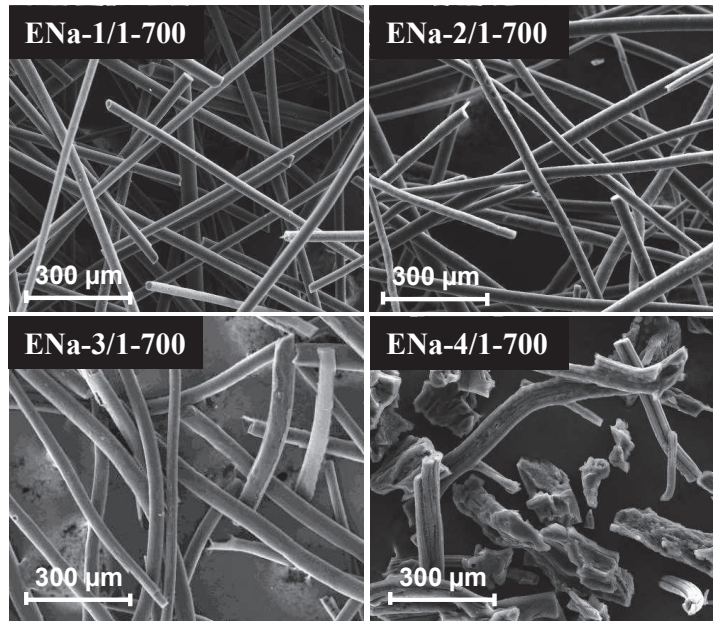


Figura 5.13. Imágenes de SEM de las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con NaOH a 700 °C.

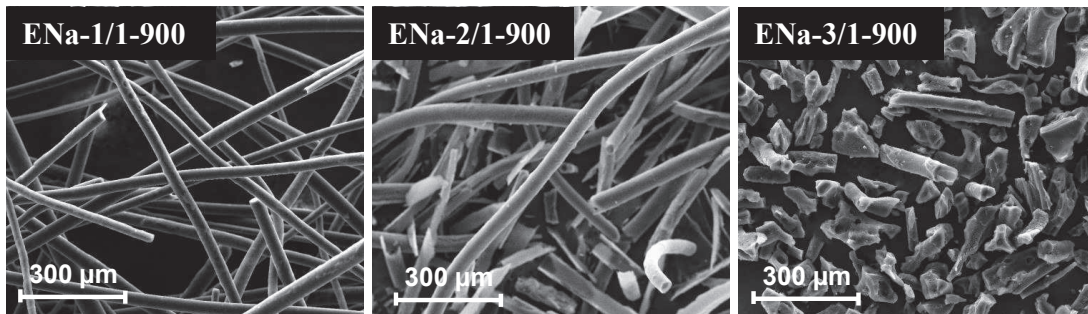


Figura 5.14. Imágenes de SEM de las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con NaOH a 900 °C.

Los rendimientos para las fibras activadas a 700 °C disminuyen al aumentar la proporción NaOH/fibra utilizada, oscilando éstos entre 70 y 42 % (Tabla 5.4). Los rendimientos de activación obtenidos cuando se eleva la temperatura hasta los 900°C se sitúan entre el 52 y el 27 %, valores significativamente menores que los obtenidos a 700 °C bajo las mismas proporciones NaOH/fibra. Nuevamente merece la pena mencionar que la pérdida de peso durante estas activaciones obedece no sólo a la gasificación del material como consecuencia de su reactividad con el agente activante, sino también a la pérdida de volátiles asociada a los tratamientos a altas temperaturas debido a la reorganización y consolidación del material carbonoso.

Tabla 5.4. Rendimientos de activación y parámetros texturales de las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con NaOH.

	Rendimiento (%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	V₀ (cm ³ g ⁻¹)	V_{me} (cm ³ g ⁻¹)	L₀ (Å)
ENa-1/1-700	70	500	0,25	0,20	0,05	7
ENa-2/1-700	62	1419	0,68	0,61	0,07	8
ENa-3/1-700	42	1701	0,94	0,72	0,22	11
ENa-1/1-900	52	351	0,20	0,13	0,07	9
ENa-2/1-900	27	1323	0,67	0,50	0,17	10

S_{BET}, área superficial BETV_p, volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/Po~0,99V₀, volumen de microporosV_{me}, volumen de mesoporosL₀, tamaño medio de poros

Las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para todas las fibras estabilizadas activadas con NaOH son similares a las obtenidas con KOH (Figura 5.15). A ambas temperaturas de activación, la capacidad de adsorción de las muestras aumenta con la proporción de NaOH empleada. Todas las muestras presentan un ciclo de histéresis, indicativo de la formación de mesoporosidad. La muestra ENa-3/1-700 exhibe, además, un crecimiento de la curva de adsorción a presiones relativas altas, característico de la adsorción en superficie no microporosa¹⁷. Como se puede observar al comparar las isothermas de las muestras activadas a distintas temperaturas, la activación a 900 °C no mejora la capacidad de adsorción de las fibras.

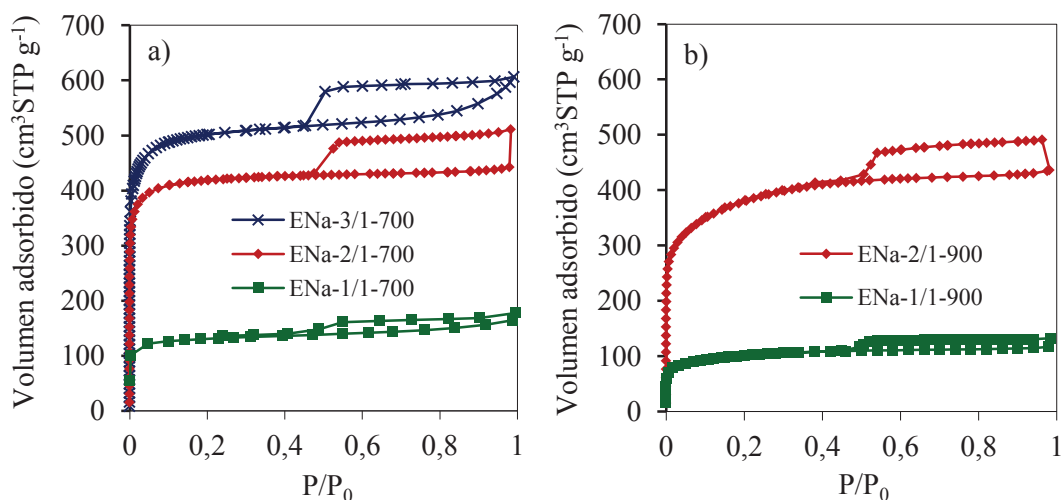


Figura 5.15. Isothermas de adsorción de N_2 para las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con NaOH a 700 (a) y 900 °C (b).

Para las fibras activadas a 700 °C, todos los parámetros texturales aumentan con la cantidad de NaOH empleada (Tabla 5.4), alcanzándose un máximo de volumen de poros de $0,94 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un área superficial BET de $1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra ENa-3/1-700. Empleando las mismas proporciones de NaOH/fibra, las muestras activadas a 900 °C presentaron menores valores de S_{BET} y V_p que los obtenidos a 700 °C. De nuevo se observa que el efecto de la carbonización propiamente dicha es patente, como se deduce del descenso en el valor de los rendimientos y de los parámetros anteriormente mencionados.

En cuanto al tamaño de poros obtenidos (Figura 5.4) se observa que pequeños aumentos en la cantidad de agente activante (de 1/1 a 2/1) dan lugar a un rápido ensanchamiento de los microporos, con la aparición de picos correspondientes a poros de unos 30-45 Å, así como de macroporos visibles al SEM (Figuras 5.13 y 5.14). Esto pone de manifiesto, como en el caso de la activación de fibras estabilizadas con KOH, que el mecanismo de ensanchamiento de microporos y generación de mesoporosidad difiere del que tiene lugar durante la activación de fibras carbonizadas.

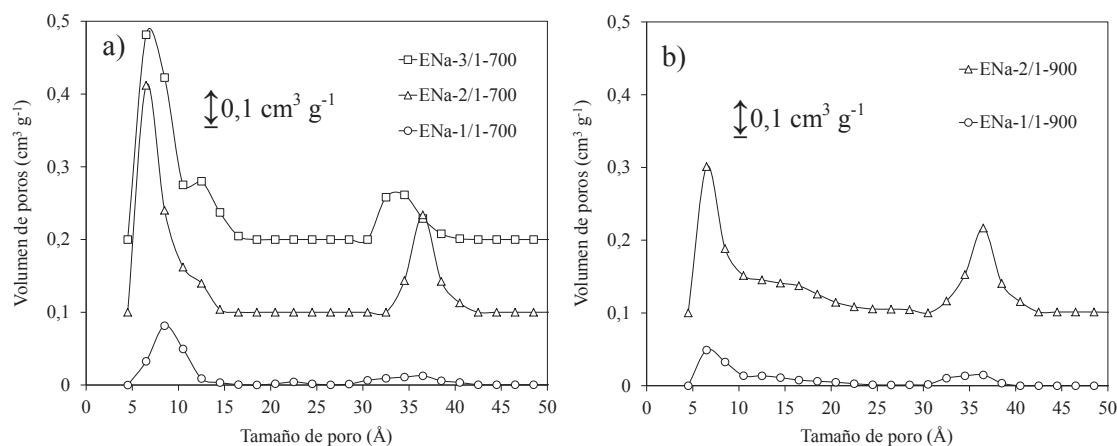


Figura 5.16. Distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras estabilizadas no carbonizadas activadas con NaOH a 700 (a) y 900 °C (b).

5.2.3. Comparación entre KOH y NaOH como agentes activantes de fibras estabilizadas sin carbonizar

En general, la activación de fibras estabilizadas con KOH y NaOH da lugar a fibras activadas preferentemente microporosas. Dada la alta reactividad de estas fibras con los hidróxidos, es necesario controlar la cantidad de agente activante empleada ya que un exceso de reactivo puede ocasionar la desintegración de las fibras estabilizadas convirtiéndolas en un material activado pulverulento. Esto ocurre en igual medida tanto para KOH como para NaOH.

Para las muestras activadas a 700 °C, los parámetros S_{BET} , V_p y V_0 son similares con el empleo de ambos hidróxidos (Tablas 5.3 y 5.4), si bien se observa una mayor formación de mesoporosidad en el caso de las fibras activadas con KOH. Para las activaciones con NaOH a 900 °C tanto S_{BET} como V_p y V_0 son menores que los obtenidos a 700 °C (Tabla 5.4). Sólo EK-1/1-900 muestra un aumento de los parámetros texturales respecto a su análoga activada a 700 °C.

Bajo las condiciones más severas, ambos agentes originan la formación de mesoporos con un tamaño de ~ 35 Å (Figuras 5.12 y 5.16).

5.3. COMPARACIÓN ENTRE LA ACTIVACIÓN DE FIBRAS CARBONIZADAS Y FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR

Como se ha mencionado anteriormente, la activación directa de fibras estabilizadas implica una serie de ventajas técnicas y económicas con respecto a la activación de fibras carbonizadas. Además, durante la etapa de activación, las fibras estabilizadas y las fibras carbonizadas muestran un comportamiento distinto en cuanto a reactividad y porosidad desarrollada.

Un aspecto importante a considerar es el rendimiento del proceso en la preparación de fibras activadas. En la Figura 5.17 se muestra la variación del rendimiento de activación con respecto al volumen total de poros generado. En esta gráfica se puede observar que para la práctica totalidad de las condiciones ensayadas, las fibras estabilizadas se activan con unos rendimientos similares o superiores a los obtenidos en la activación de fibras carbonizadas.

Es necesario tener en cuenta que el proceso de carbonización de fibras estabilizadas tiene un rendimiento inherente entorno al 70 % y que la activación directa de fibras estabilizadas conlleva una carbonización simultánea de las fibras. Cabría presuponer, por lo tanto que, al contrario de lo que sucede, el rendimiento de activación de las fibras estabilizadas fuera menor que para las fibras carbonizadas. Esto pone de manifiesto que, en comparación con las fibras carbonizadas, la gasificación de las fibras estabilizadas es más eficiente en cuanto a la generación de poros.

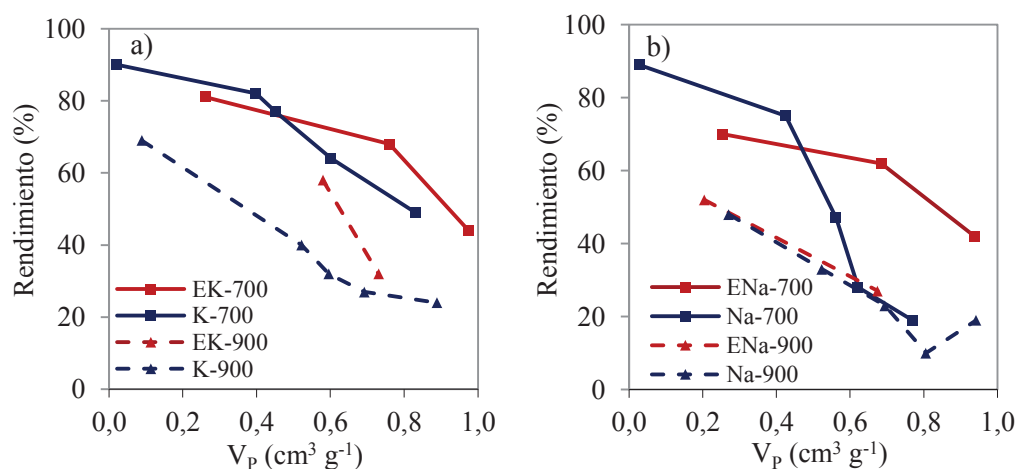


Figura 5.17. Variación del rendimiento de activación con el volumen total de poros para las fibras activadas con KOH (a) y con NaOH (b).

Tras su activación, las fibras carbonizadas y estabilizadas sin carbonizar también muestran diferencias en cuanto al área superficial BET desarrollada (Figura 5.18). Para las mismas condiciones de activación (tipo y proporción de agente activante y temperatura) las fibras estabilizadas activadas presentan desde valores similares de S_{BET} (activación con NaOH en proporción 1/1 a 900 °C) hasta valores muy superiores (en el resto de los casos) a los que exhiben las fibras carbonizadas activadas. Es posible obtener fibras activadas con valores de $S_{\text{BET}} > 1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a partir de ambos tipos de fibras, pero las fibras estabilizadas sin carbonizar requieren menor temperatura y menor proporción de agente activante. Los mayores valores de S_{BET} se obtienen, sin embargo, con la activación de fibras carbonizadas ($1960 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Figura 5.18a, líneas azules). Esto puede ser debido a que, para las fibras estabilizadas sin carbonizar, el aumento de la proporción agente/fibra de 2/1 a 3/1 es brusco y da lugar a la destrucción de la fibra debido a un exceso de activación.

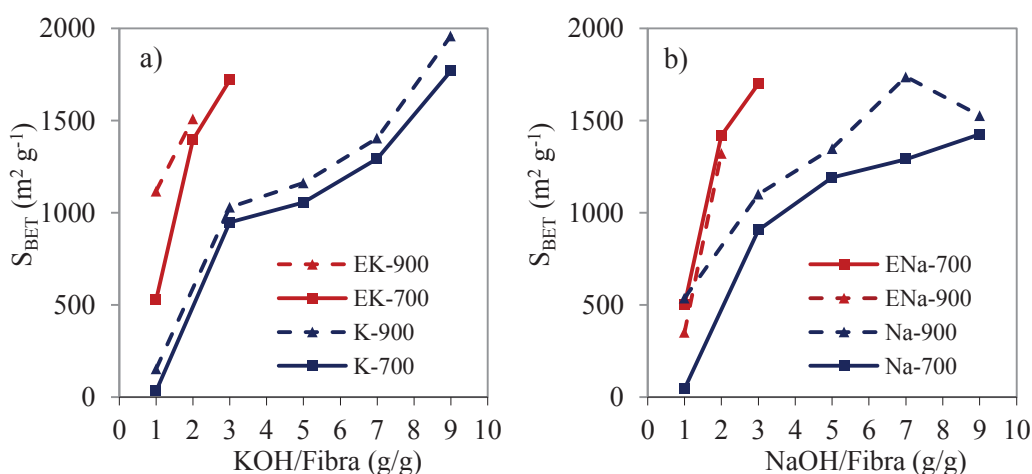


Figura 5.18. Variación del área superficial BET con la proporción de KOH (a) y NaOH (b) empleada.

En cuanto al tipo de porosidad desarrollada, la activación de fibras tanto carbonizadas como estabilizadas da lugar a materiales altamente microporosos, con volúmenes de microporo que pueden alcanzar los $0,65\text{-}0,70\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Existen, sin embargo, diferencias en cuanto a la formación y crecimiento de los poros. Durante la activación de las fibras carbonizadas se observa claramente un incremento del tamaño de poros como consecuencia de su ensanchamiento (Figuras 5.4 y 5.8). Sin embargo, en la activación de fibras estabilizadas no carbonizadas, el mecanismo de crecimiento de los poros no sigue tan claramente esta tendencia, favoreciéndose, en este caso, la formación de poros con un tamaño de $35\text{-}40\text{ \AA}$ (Figuras 5.12 y 5.16).

5.4. CONCLUSIONES

- ❖ La activación de las fibras carbonizadas con hidróxidos alcalinos da lugar a fibras activadas microporosas con un área superficial BET y un volumen de poros de hasta $1960\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y $0,89\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, respectivamente. Incluso bajo las condiciones de activación más severas las fibras activadas obtenidas conservan su forma fibrilar.

- ❖ La activación de fibras carbonizadas a 700 °C, empleando una proporción de KOH/fibra menor o igual a 7/1, da lugar a fibras con una distribución de tamaño de microporos estrecha (6-7 Å). El empleo de mayores proporciones de agente activante/fibra, el uso de NaOH en lugar de KOH o el incremento de la temperatura de activación, originan un ensanchamiento de los microporos con la consiguiente formación de mesoporos (< 50 Å).
- ❖ Se ha conseguido la activación directa de fibras estabilizadas sin carbonizar, lo que constituye un hito en la preparación de fibras activadas ya que se unifican las etapas de carbonización y activación y, por consiguiente, permite reducir tanto el tiempo como el coste del proceso global de obtención de fibras activadas.
- ❖ La activación química de fibras estabilizadas a 700 °C, con KOH o con NaOH, da lugar a fibras activadas con áreas superficiales BET de 1700 m² g⁻¹ y un volumen de poros mayor de 0,9 cm³ g⁻¹. El aumento de la temperatura de activación (900 °C) reduce la cantidad de agente activante que se puede utilizar sin llegar a la destrucción de las fibras, por lo que no permite alcanzar los niveles de porosidad conseguidos a 700 °C.
- ❖ El rendimiento de activación de las fibras estabilizadas sin carbonizar es similar o superior al de las fibras carbonizadas. Más aún, las fibras estabilizadas no han pasado por un proceso de carbonización, el cual cuenta con un rendimiento inherente del ~ 70 %. Además, el consumo de agente activante requerido por las fibras estabilizadas es aproximadamente la tercera parte del requerido por las fibras carbonizadas para alcanzar desarrollos de porosidad semejantes.

Capítulo 6

**FIBRAS DE CARBONO MICRO-MESOPOROSAS A PARTIR
DE BREAS DOPADAS CON NAFTENATO DE COBALTO**

Las fibras de carbono activadas (FCA) comerciales se preparan, generalmente, mediante activación física (con vapor de agua o CO₂) de fibras obtenidas a partir de poliacrilonitrilo (PAN), resinas fenólicas o breas¹. Estas fibras son fundamentalmente microporosas (con áreas superficiales BET de hasta 2000 m² g⁻¹) y presentan bajo o nulo desarrollo de mesoporos. Son ampliamente utilizadas en procesos de separación y purificación, debido a su alta capacidad y velocidad de adsorción, pero resultan ineficaces en ciertos campos donde se requiere un tamaño de poro mayor (mesoporos), como en la eliminación de compuestos de alto peso molecular en aguas contaminadas o cuando se usan como soporte de catalizadores en reacciones en las que participan moléculas de gran tamaño (macromoléculas).

Uno de los métodos más utilizados para aumentar el volumen de mesoporos en FCA es la introducción en la fibra de catalizadores de gasificación (típicamente nanopartículas metálicas), los cuales inducen la formación de los mesoporos durante la activación física. El proceso requiere, generalmente, el dopado inicial del precursor carbonoso con un precursor de nanopartículas (p.ej. una sal metálica) que, tras el hilado, estabilización y carbonización de la fibra, da lugar a las nanopartículas metálicas correspondientes, las cuales quedan embebidas en el seno de la fibra. Para que estas nanopartículas presenten actividad catalítica deben estar homogéneamente distribuidas, ya que la agregación de las nanopartículas (que puede ocurrir durante la carbonización o durante la activación) puede dar lugar a la desactivación del catalizador^{2,3,4}.

Algunos ejemplos de precursores de nanopartículas metálicas empleados en la preparación de carbones activados mesoporosos a partir de breas de petróleo, son los complejos de tierras raras (como Sm, Y, Yb y Lu)⁵, las sales inorgánicas de Fe, Ni y Co⁶, o

¹ F. Rodríguez-Reinoso y A. Linares-Solano. *Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods*. (Ed: P.A. Thrower). *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, Decker, Nueva York (1988).

² H. Marsh, M.A. Díez y K. Kuo. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, (Eds: J. Lahaye y P. Ehrburgor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1991).

³ X. Wu, N.C. Gallego, C.I. Contescu, H. Tekinalp, V.V. Bhat, F.S. Baker y M.C. Thies. *Carbon* **46**, 54 (2008).

⁴ Y.V. Basova y D.D. Edie. *Carbon* **42**, 2748 (2004).

⁵ H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto y H. Yasuda. *Chemistry of Materials* **8**, 454 (1996).

⁶ Z. Liu, L. Ling, W. Qiao, C. Lu, D. Wu y L. Liu. *Carbon* **37**, 1333 (1999).

el ferroceno⁷. Para la preparación de carbones mesoporosos a partir de lignitos^{8,9} y carbones subbituminosos y bituminosos^{8,10} se han estudiado compuestos de Fe y Ti. En el caso concreto de FCA mesoporosas obtenidas a partir de breas de petróleo^{11,12,13}, breas de alquitrán de hulla^{14,15} y resinas fenólicas^{16,17} se han empleado compuestos de metales de transición como Fe, Co o Ag e incluso acetilacetonato de Y.

En este capítulo se estudia la formación selectiva de mesoporos mediante activación catalítica de fibras de carbono preparadas a partir de una brea de aceite de antraceno dopada con un nuevo precursor de nanopartículas, el naftenato de cobalto. La elección de este precursor se debe, entre otros motivos, a la especial naturaleza de su contra-ión (naftenato), de similar naturaleza que los componentes de la brea y con posibilidad de interaccionar con ellos durante las distintas etapas de preparación de las FCA.

La introducción de compuestos metálicos en breas no sólo influye sobre la etapa de activación de sus fibras, sino que también puede modificar sus propiedades reológicas, afectando a su hilado¹¹. Por ello, primeramente se evalúa el efecto de la adición de este nuevo precursor de nanopartículas sobre las condiciones de hilado de la brea. Posteriormente, una vez obtenidas las fibras de carbono dopadas, se estudia el efecto de variables como la cantidad de agente dopante o el grado de quemado sobre la porosidad desarrollada tras su activación catalítica.

El trabajo que se recoge en este capítulo fue realizado en colaboración con el grupo de investigación del profesor J. Machnikowski (Wroclaw University of Technology, Polonia) dentro del proyecto europeo RFCS EUROFIBRES (Ref. RFC-PR-08008).

⁷ Z. Liu, L. Ling, W. Qiao y C. Lu. *Carbon* **37**, 663 (1999).

⁸ N. Yoshizawa, Y. Yamada, T. Furuta, M. Shiraishi, S. Kojima y H. Tamai. *Energy Fuels* **11**, 327 (1997).

⁹ E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz y S. Gryglewicz. *Microporous & Mesoporous Materials* **76**, 193 (2004).

¹⁰ G. Gryglewicz y E. Lorenc-Grabowska. *Carbon* **42**, 688 (2004).

¹¹ Y.S. Lee, Y.V. Basova, D.D. Edie, L.K. Reid, S.R. Newcombe y S.K. Ryu. *Carbon* **41**, 2573 (2003).

¹² Y.V. Basova, D.D. Edie, P.Y. Badheka y H.C. Bellam. *Carbon* **43**, 1533 (2005).

¹³ J. Alcañiz-Monge, M.A. Lillo-Rodenas, A. Bueno-Lopez y M.J. Illán-Gomez. *Microporous & Mesoporous Materials* **100**, 2002 (2007).

¹⁴ H. Tamai, M. Ikeuch, S. Kojima y H. Yasuda. *Advanced Matererials* **9**, 55 (1997).

¹⁵ M. El-Merraoui, H. Tamai, H. Yasuda, T. Kanata, J. Mondori, K. Nadai y K. Kaneko. *Carbon* **36**, 1769 (1998).

¹⁶ A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge y A. Linares-Solano. *Carbon* **33**, 1085 (1995).

¹⁷ A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge y A. Linares-Solano. *Carbon* **34**, 85 (1996).

6.1. DOPADO DE LA BREA

Para este estudio se utiliza la brea ISO2, de 218 °C de punto de reblandecimiento, cuya caracterización detallada se recoge en el Capítulo 4. El naftenato de cobalto, que contiene un 6,5 % de Co, tiene la estructura química que se muestra en la Figura 6.1.

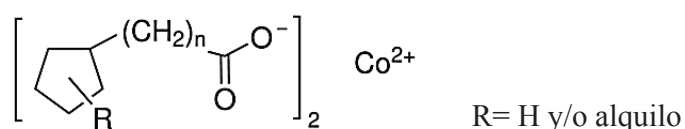


Figura 6.1. Estructura química del naftenato de cobalto.

La brea se dopó con el naftenato de cobalto en estado fundido (260 °C), de forma que la brea dopada tuviese un 0,3, 1 y 3 % de Co. Con fines comparativos, la brea original (no dopada) se sometió al mismo tratamiento térmico al que fueron sometidas las breas dopadas durante el proceso de mezcla.

Como consecuencia de este tratamiento térmico, el punto de reblandecimiento de la brea original no dopada aumentó desde los 218 hasta los 231 °C. Sin embargo, las breas dopadas reblandecieron a temperaturas menores, siendo éstas tanto más bajas cuanto más alto es su contenido en Co (223, 210 y 205 °C, para las breas dopadas con un 0,3, 1 y 3 % de Co, respectivamente) lo que sugiere que durante el proceso de mezcla se han establecido interacciones entre los componentes de la brea y el naftenato de cobalto. No se descarta el hecho de que el naftenato de cobalto sea líquido a temperatura ambiente, lo cual podría contribuir de forma significativa al descenso observado en los puntos de reblandecimiento.

Con el fin de determinar las posibles interacciones entre el naftenato de cobalto y la brea durante la etapa de mezcla, se llevó a cabo un estudio termogravimétrico en el que se comparan las curvas correspondientes a la mezcla brea/naftenato de cobalto (con un 3 % de Co) y la mezcla teórica calculada a partir de las curvas de la brea original y el naftenato de cobalto (Figura 6.2). A temperaturas de 260 °C, la mezcla real experimenta una pérdida de peso un 5 % inferior a la predicha por los cálculos teóricos. Más aún, el residuo carbonoso

por encima de los 500 °C es ligeramente mayor en el caso de la mezcla real. Esto sugiere la existencia de ciertas interacciones químicas entre la brea y el naftenato de cobalto, ya no sólo a la temperatura de mezcla, sino también durante la posterior carbonización. Esto puede ser debido al hecho de que entre las estructuras hidroaromáticas y nafténicas de los componentes de la brea y el ión naftenato se produzca una transferencia de hidrógeno^{18,19} cuyo resultado podría ser el diferente comportamiento de la mezcla real con respecto a la mezcla teórica.

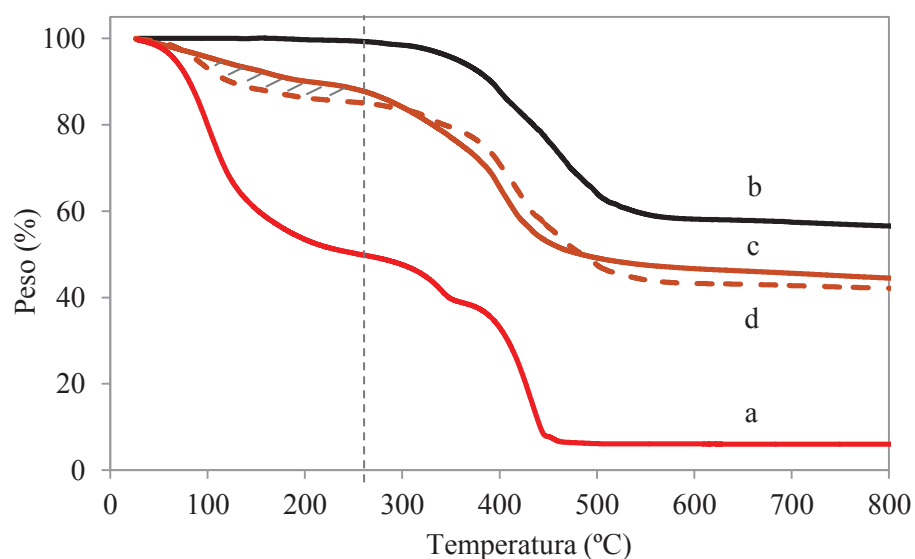


Figura 6.2. Curvas termogravimétricas de naftenato de cobalto (a), brea de partida (b), mezcla real (c) y mezcla teórica de brea y naftenato con un contenido en Co del 3 % (d).

6.2. EFECTO DEL NAFTENATO DE COBALTO EN LAS FIBRAS DE CARBONO

Las breas dopadas con distintos porcentajes de Co se hilaron siguiendo el procedimiento descrito en los Capítulos 3 y 4. La temperatura óptima de hilado para la brea de aceite de antraceno sin dopar (ISO2) es de unos 34 °C por encima de su punto de reblandecimiento (Capítulo 4). Sin embargo, este sobrecalentamiento disminuye para las

¹⁸ T. Yokono, H. Marsh y M. Yokono. *Fuel* **60**, 607 (1981).

¹⁹ P. Álvarez, N. Díez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez y M. Granda. *Fuel* **95**, 400 (2012).

breas dopadas con Co (Figura 6.3), de manera que la brea con un contenido en Co del 3% puede hilarse a una temperatura de tan sólo 20 °C por encima de su punto de reblandecimiento. Además, la brea con un 0,3 % de Co requiere una presión de nitrógeno de 2,5 bar para poder ser extruida de forma continua a través del *espinerete*, mientras que las breas con un 1 y 3 % de Co pueden ser hiladas correctamente bajo una presión de nitrógeno de tan sólo 1 bar. Estos resultados parecen indicar un aumento gradual en la fluidez de las breas con el incremento en el contenido en Co, lo que corroboraría lo anteriormente mencionado acerca de las reacciones de transferencia de hidrógeno entre el naftenato y la brea.

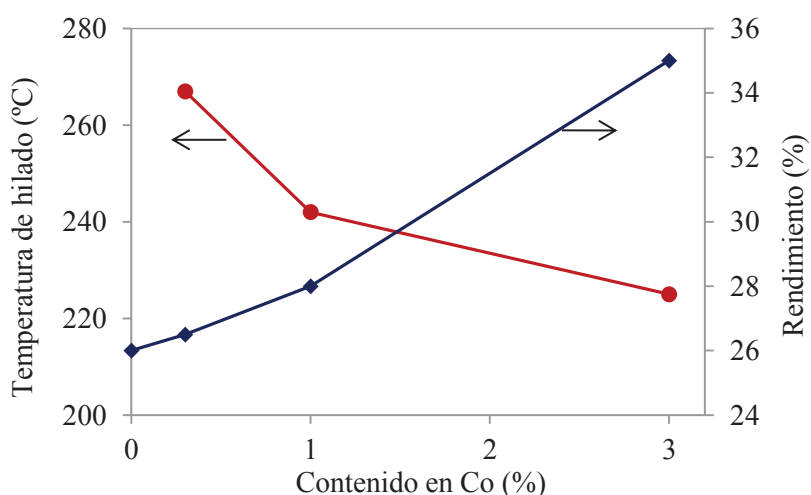


Figura 6.3. Variación de la temperatura y el rendimiento de hilado con el contenido en Co de las breas.

El proceso de mezcla con el naftenato de cobalto no sólo mejora las condiciones de hilado de la mezcla, sino que también conduce a un incremento en el rendimiento en fibra, pasando de un 26 %, para la brea sin dopar, a un 35%, para la mezcla conteniendo un 3% de Co (Figura 6.3). Esto contrasta con los estudios llevados a cabo por Lee y col. quienes observaron que la adición de nitrato de plata a breas producía una disminución en el rendimiento de hilado desde un 54 a un 16 %¹¹. Este hecho avala la eficacia del naftenato de cobalto como agente dopante durante la etapa de hilado.

Una vez obtenidas las fibras verdes, éstas se estabilizaron y carbonizaron según se describe en el Capítulo 3. Aspectos como la distribución de las nanopartículas de Co en la

fibra carbonizada y su tamaño están directamente relacionados con su actividad catalítica y su estudio se detalla a continuación.

En las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 se muestran las imágenes de SEM y EDX de las fibras verdes, estabilizadas y carbonizadas obtenidas a partir de las breas dopadas. El diámetro medio de las fibras de carbono finales es de $\sim 30 \mu\text{m}$.

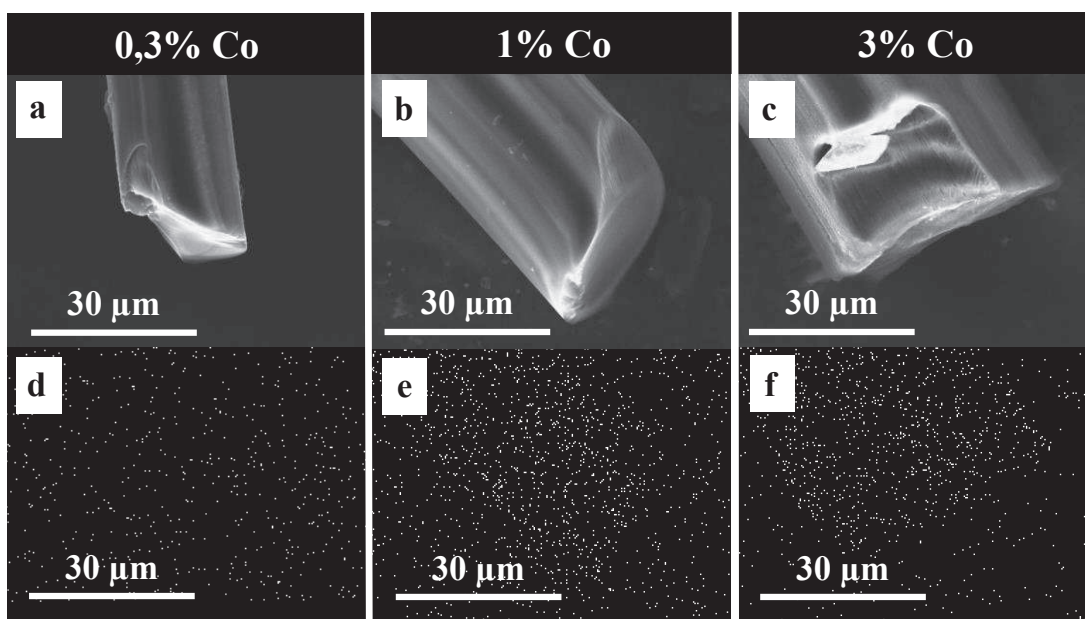


Figura 6.4. Imágenes de SEM (a-c) y EDX (d-f) de las fibras verdes con distintos contenidos en Co.

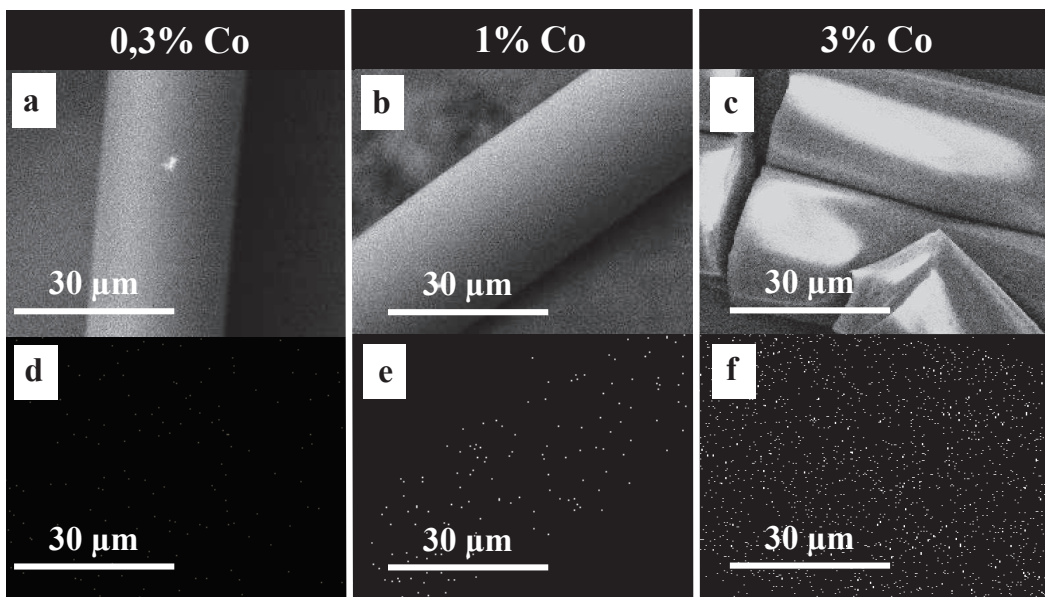


Figura 6.5. Imágenes de SEM (a-c) y EDX (d-f) de las fibras estabilizadas con distintos contenidos en Co.

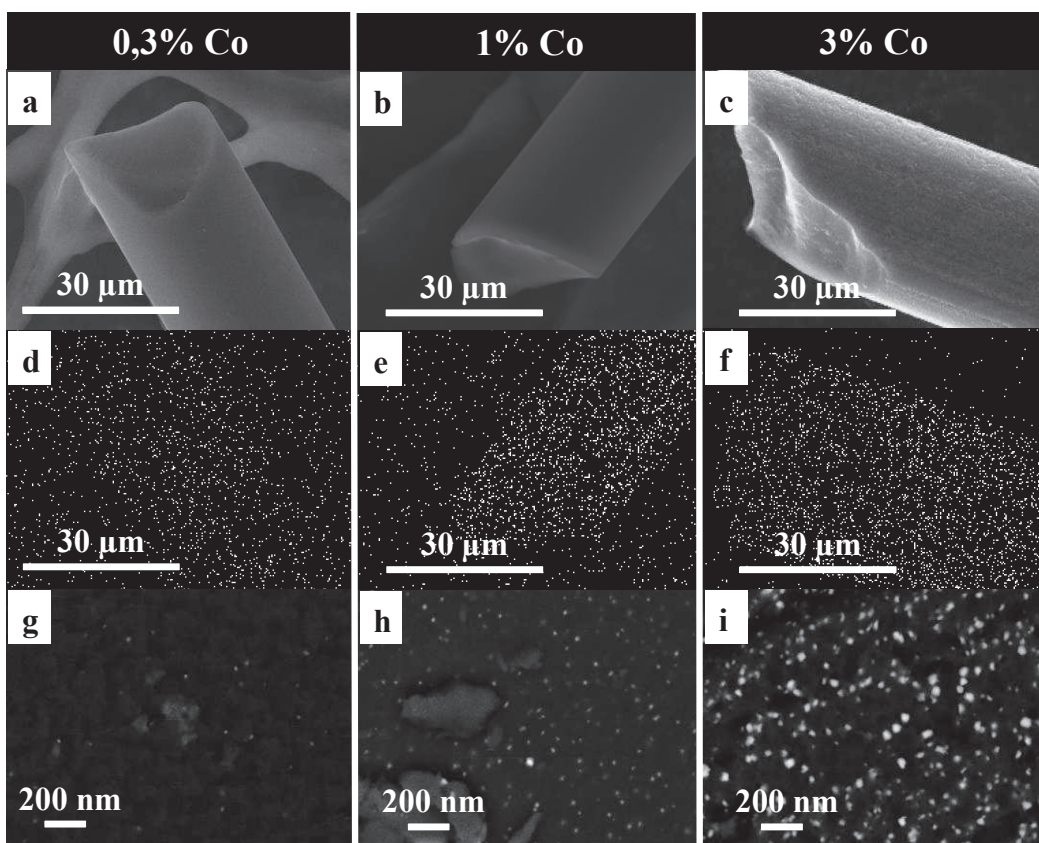


Figura 6.6. Imágenes de SEM (a-c), EDX (d-f) y BSE (g-i) de las fibras carbonizadas con distintos contenidos en Co.

En las fibras preparadas a partir de la brea con un 0,3 % de Co no fue posible en ningún caso determinar mediante EDX la presencia de átomos de Co debido a que su concentración se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica. Las fibras preparadas a partir de las breas con un 1 y un 3 % de Co muestran dispersiones homogéneas del metal, lo que indica que no sólo se alcanzó una buena dispersión del compuesto de Co durante su mezcla con la brea en fase fundida, sino que ésta se mantuvo durante el posterior hilado (Figura 6.4), estabilización (Figura 6.5) y carbonización (Figura 6.6).

Las imágenes de las secciones transversales de las fibras de carbono tomadas usando un detector de electrones retrodispersados (BSE) permiten distinguir las nanopartículas de Co en la fibra y determinar su tamaño (Figuras 6.7g-i). Este tamaño aumenta ligeramente con el contenido en Co de las fibras, desde ~ 15-25 nm, para las fibras con un 0,3 % de Co, hasta 40-60 nm, para aquellas con una concentración de Co del 3 %.

Según lo descrito anteriormente, parece evidente que el naftenato de cobalto interacciona con los componentes de la brea modificando el comportamiento de ésta durante su transformación en fibra. Esta interacción debe afectar no sólo a los componentes de la brea, sino también al propio Co. La evolución del estado de oxidación del Co durante la transformación de las breas dopadas en fibras se estudió mediante difracción de rayos X. En la Figura 6.7 se recogen los difractogramas de las fibras verdes, estabilizadas y carbonizadas obtenidas a partir de la brea con un contenido en Co del 3%, siendo éstos análogos a los obtenidos para breas con contenidos menores de Co. En todas las muestras se detecta el pico correspondiente al plano 002 del grafito (26 °) acompañado de picos de menor intensidad adscritos a los planos 110 y 101 (42 y 45 °, respectivamente). En las fibras carbonizadas (Figura 6.8c) se observa un pico intenso a 44 ° que se superpone a los picos de baja intensidad del grafito. Este pico, atribuido al empaquetamiento HC del Co metálico, no está presente en los espectros de las fibras verdes y estabilizadas por lo que la reducción del CO^{2+} que da lugar a la formación de las nanopartículas metálicas tiene lugar durante la etapa de carbonización. Estas nanopartículas podrían contener también pequeñas cantidades de Co_3C , aunque su identificación se ve dificultada debido a su superposición con los picos del grafito¹².

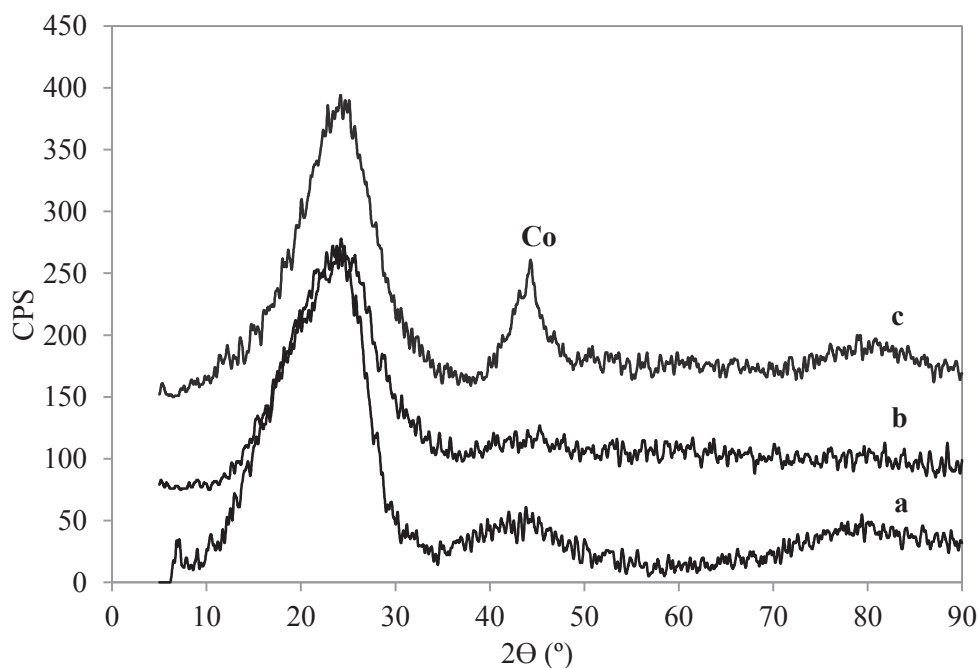


Figura 6.7. Espectros de difracción de rayos X para las fibras verdes(a), estabilizadas (b) y carbonizadas (c) preparadas a partir de la brea con un 3 % de Co.

Todas estas observaciones sugieren que se ha producido una correcta estabilización de los iones metálicos mediante su interacción con los electrones π de las unidades aromáticas de la brea²⁰, lo cual previene su aglomeración durante la mezcla en estado fundido y durante la preparación de fibras. Este efecto viene influenciado por el tipo de contraión utilizado²⁰. Puede por lo tanto afirmarse que el naftenato de cobalto es un buen precursor de nanopartículas de Co en breas y que, además, aporta un efecto beneficioso durante el proceso de hilado de las mismas, no descrito hasta el momento para otro tipo de precursores.

²⁰ Y.V. Basova y D.D. Edie. *Carbon* **42**, 2748 (2004).

6.3. EFECTO DEL CONTENIDO EN COBALTO EN LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE LAS FIBRAS DE CARBONO DOPADAS

Las fibras de carbono dopadas con Co se activaron con vapor de agua a 850 °C hasta alcanzar grados de quemado (*burn-off*) del 30, 50, 70 y 85 %. Las fibras activadas obtenidas se nombraron como FCA X Co/ Y , donde X es el contenido en Co de la brea a partir de la cual se obtuvieron e Y el grado de *burn-off* alcanzado durante la activación. Así, la muestra FCA0,3Co/50 se corresponde con las fibras obtenidas a partir de la brea con un contenido en Co del 0,3 % y activadas hasta alcanzar un grado de *burn-off* del 50 %.

En la Figura 6.8 se muestra el tiempo de activación requerido para un determinado grado de *burn-off* para las fibras con distintos contenidos en Co. Las fibras no dopadas (líneas y puntos azules) necesitan tiempos de activación de 123 y 172 min para alcanzar grados de *burn-off* del 50 y 70 %, respectivamente. La presencia de Co en las fibras aumenta la velocidad de activación, de forma que todas las fibras dopadas (símbolos rojos) requirieron tiempos de activación menores de 125 min para alcanzar grados de *burn-off* de hasta el 85 %. Además, para las fibras con un 1 % de Co, se observa una relación lineal entre el tiempo de activación y el grado de *burn-off*, lo cual indica que la actividad catalítica de las nanopartículas se mantiene incluso a valores de *burn-off* del 85 %.

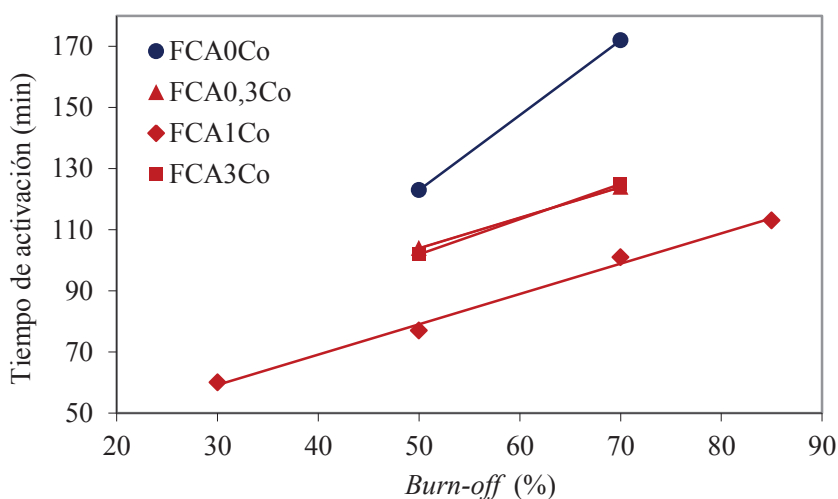


Figura 6.8. Tiempo de activación frente al grado de *burn-off* para las fibras no dopadas y dopadas con un 0,3, 1 y 3 % de Co.

Cuando se representa el tiempo de activación requerido por las fibras para alcanzar un grado de *burn-off* determinado (del 50 y del 70 %) frente a su contenido en Co (Figura 6.9), se observa cómo este tiempo de activación alcanza valores mínimos para las fibras con un 1% Co (77 min para un *burn-off* del 50 % y 101 min para un *burn-off* del 70 %). Esto puede explicarse teniendo en cuenta el ligero aumento en los tamaños de nanopartícula que presenta la muestra con un 3% de Co (Figura 6.6) que haría disminuir su actividad catalítica frente a la gasificación de la fibra, tal y como apuntan otros autores³.

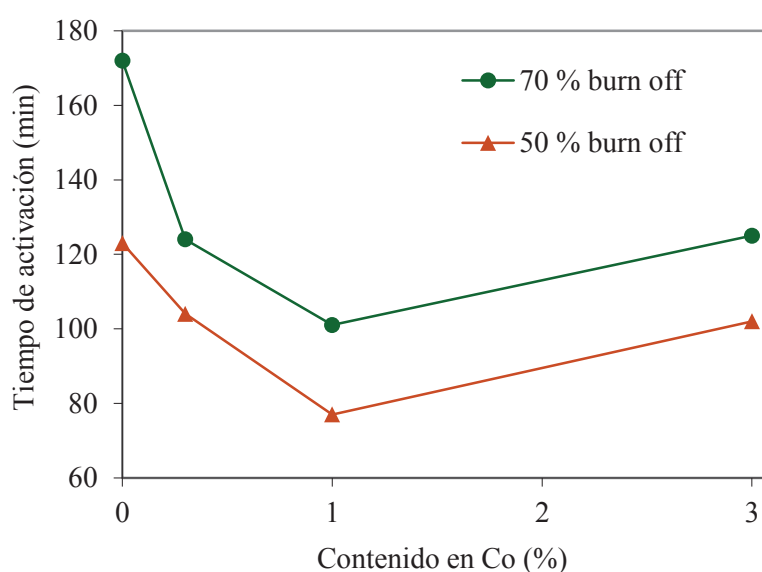


Figura 6.9. Tiempo de activación frente al contenido en Co para las fibras de carbono activadas hasta un *burn-off* del 50 y 70 %.

6.4. TEXTURA POROSA DE LAS FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS

En la Figura 6.10 se recogen las imágenes SEM de las muestras FCA1Co/50, FCA1Co/70 y FCA1Co/85. Todas las fibras activadas mantienen su morfología fibrilar incluso a los mayores valores de *burn-off*. No obstante se observa como un mayor grado de activación da lugar al aumento progresivo de la rugosidad de la fibra, particularmente visible en su sección transversal.

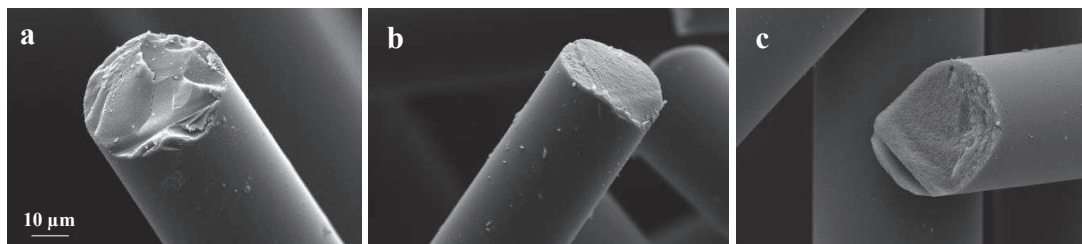


Figura 6.10. Imágenes de SEM de las muestras FCA1Co/50 (a), FCA1Co/70 (b) y FCA1Co/85 (c).

La textura porosa de las fibras activadas se estudió mediante las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K (Figura 6.11). En la Figura 6.12 se muestran las isotermas para las fibras que contienen un 1 % de Co, activadas a distintos valores de *burn-off*.

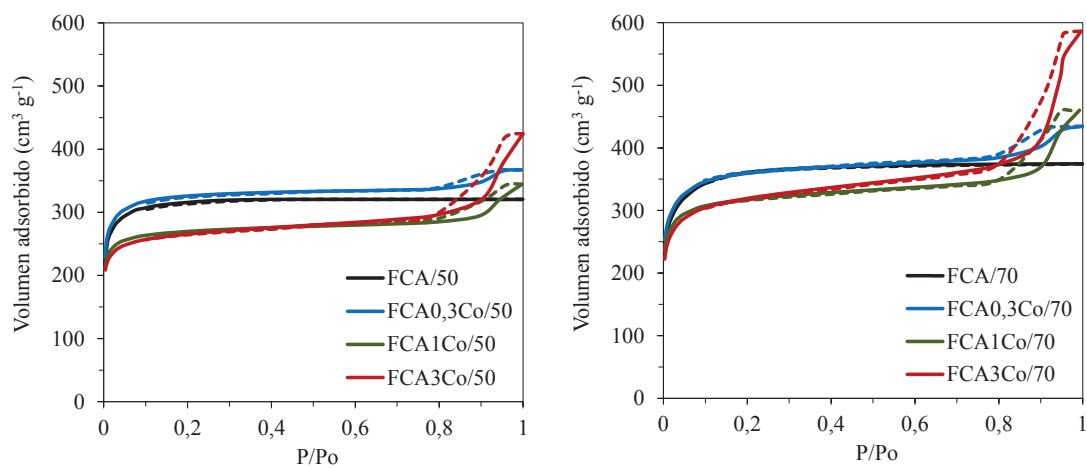


Figura 6.11. Isothermas de N_2 a 77 K para las FCA dopadas con Co y activadas a un *burn-off* de 50 (a) y 70 % (b).

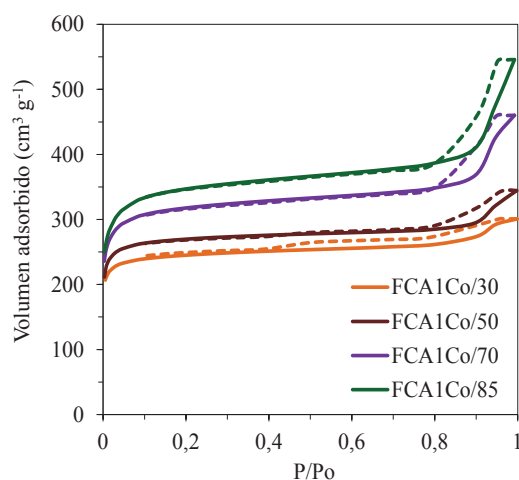


Figura 6.12. Isotermas de N_2 a 77 K para las FCA dopadas con un 1 % Co y activadas a distintos grados de *burn-off*.

Todas las isotermas obtenidas son de tipo I según la clasificación de la IUPAC²¹ y muestran un codo pronunciado a bajas presiones relativas relacionado con la presencia de microporos²². Las fibras dopadas presentan, además, un ciclo de histéresis tipo H4 a altas presiones relativas¹², lo cual es indicativo de distribuciones de poros que se extienden hasta el rango de los mesoporos y que confirma la eficacia catalítica del Co para desarrollar este tipo de porosidad. Este ciclo se hace más pronunciado al aumentar el contenido de Co en las fibras (Figuras 6.11a y b), así como al aumentar el grado de *burn-off* (Figura 6.12).

Los parámetros texturales calculados a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K se recogen en la Tabla 6.1. Las fibras activadas sin Co tienen valores altos de área superficial BET (S_{BET} , 1170 y 1414 $m^2 g^{-1}$ para FCA/50 y FCA/70, respectivamente) debidos, principalmente, a un alto desarrollo de microporos (V_0 , 0,48 y 0,56 $cm^3 g^{-1}$ para FCA/50 y FCA/70, respectivamente). El volumen de mesoporos, calculados mediante el método BJH (V_{BJH}), permanece por debajo de 0,05 $cm^3 g^{-1}$ para ambas muestras.

²¹ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska. *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).

²² S.J. Gregg y K.S.W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, Londres (1997).

Tabla 6.1. Parámetros texturales de las fibras activadas dopadas y no dopadas con Co.

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	V_0 ($cm^3 g^{-1}$)	V_{BJH} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{BJH}/V_P (%)
FCA/50	1170	0,49	0,48	0,04	9
FCA/70	1414	0,58	0,56	0,05	8
FCA0,3Co/50	1265	0,52	0,49	0,10	19
FCA0,3Co/70	1380	0,62	0,48	0,16	26
FCA1Co/30	945	0,44	0,38	0,11	25
FCA1Co/50	1042	0,51	0,43	0,15	29
FCA1Co/70	1222	0,66	0,50	0,27	41
FCA1Co/85	1328	0,75	0,53	0,37	49
FCA3Co/50	1017	0,60	0,37	0,29	48
FCA3Co/70	1212	0,85	0,43	0,49	58
FCA3Co/70/ac	1397	0,95	0,49	0,54	57

S_{BET} , área superficial BET

V_P , volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N_2 a P/Po~0,99

V_0 , volumen de microporos

V_{BJH} , volumen de mesoporos

V_{10-50} , volumen de mesoporos con un tamaño entre 10 y 50 nm

Cuando se comparan fibras activadas a un mismo valor de *burn-off* se observa que el aumento en el contenido de Co trae consigo una disminución del valor del área superficial BET en las correspondientes fibras activadas. Así, para las fibras activadas hasta un *burn-off* del 70 %, el área superficial BET disminuye progresivamente desde los 1414 $m^2 g^{-1}$, para la muestra ACF/70, hasta los 1212 $m^2 g^{-1}$, para ACF3Co/70. Esta disminución del área superficial BET se debe, principalmente, a un descenso en el volumen de microporos (0,56 y 0,43 $cm^3 g^{-1}$ para ACF/70 y ACF3Co/70, respectivamente) y a un desarrollo progresivo de mesoporos (0,05 y 0,49 $cm^3 g^{-1}$ para ACF/70 y ACF3Co/70, respectivamente).

Es interesante destacar que, para un mismo contenido en Co, un aumento del *burn-off* incrementa tanto el volumen de mesoporos como el volumen de microporos. Así, para fibras procedentes de la brea dopada con un 1 % de Co, el volumen de microporos aumenta desde los 0,38 $cm^3 g^{-1}$, en la muestra ACF1Co/30, hasta 0,53 $cm^3 g^{-1}$, para la muestra ACF1Co/85. Este incremento, como era de esperar, viene acompañado por un aumento del S_{BET} (945 y 1328 $m^2 g^{-1}$ para las fibras ACF1Co/30 ACF1Co/85, respectivamente).

Todo esto parece indicar que existen dos mecanismos de gasificación que tienen lugar de forma simultánea durante la activación de las fibras. Por una parte, la gasificación no catalítica como consecuencia del tratamiento de la fibra con vapor de agua a alta temperatura, dando lugar al desarrollo de microporosidad en el material y, por otra parte, la gasificación catalítica debida a la presencia de las nanopartículas de Co, la cual favorece el desarrollo de mesoporos. A este respecto, un análisis en detalle mediante FESEM de la sección transversal de las fibras de carbono dopadas y activadas (Figura 6.13) permite establecer que el tipo de mecanismo asociado a la formación de mesoporos se basa en la gasificación de la fibra en las proximidades de las nanopartículas, dando lugar a la formación de canales (Figura 6.13, posición A) con un tamaño similar al de las propias nanopartículas. Este mecanismo está en concordancia con el propuesto por Marsh y col.² Las nanopartículas en las fibras activadas son de un tamaño similar al de las presentes en las fibras carbonizadas (Figura 6.13), confirmándose que durante la etapa de activación tampoco tiene lugar la aglomeración de nanopartículas, como sí ocurre al emplear otros precursores de nanopartículas metálicas^{3,23}.

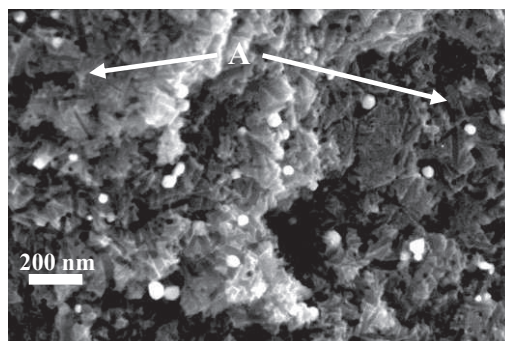


Figura 6.13. Imagen de FESEM de la sección transversal de la muestra ACF3Co/70.

Un aspecto significativo de cara a la posible aplicación de estas fibras, es el tamaño específico de los mesoporos formados durante la gasificación catalítica. En la Figura 6.14 se muestran las distribuciones de tamaño de poros para las muestras con distintos contenidos en Co y activadas a distintos grados de *burn-off*. Las fibras sin Co presentan un escaso

²³ A. Oya, T. Wakahara y S. Yoshida. *Carbon* **31**, 1243 (1993).

desarrollo de mesoporos, con tamaño de poros inferiores a los 5 nm. Estos poros son debidos, fundamentalmente, al ensanchamiento de los microporos previamente formados²⁴. La presencia de nanopartículas de Co durante la activación favorece la aparición de mesoporos con un tamaño mayor de 10 nm. El volumen de este tipo de mesoporos de gran tamaño (10-50 nm) aumenta con el contenido en Co de las fibras (desde 0,07 cm³ g⁻¹ para las fibras FCA0,3Co/70 hasta 0,30 cm³ g⁻¹ en FCA3Co/70) y con el grado de *burn-off* (desde 0,04 cm³ g⁻¹ en FCA1Co/30 hasta 0,23 cm³ g⁻¹ en FCA1Co/85 cm³ g⁻¹).

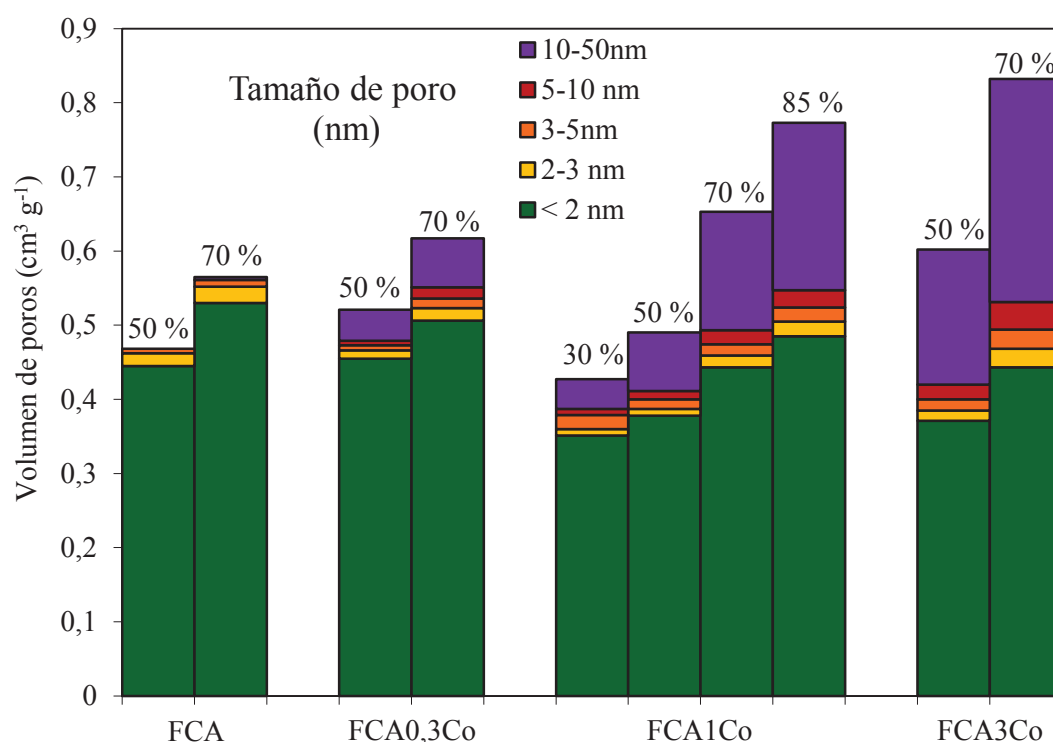


Figura 6.14. Distribuciones de tamaño de poros para las fibras activadas con y sin Co.

El mayor volumen de mesoporos alcanzado en el presente estudio se encontró para las fibras ACF3Co/70 (0,49 cm³ g⁻¹, que contribuye el ~ 58 % del volumen total de poros generados en la muestra), siendo también esta muestra la que presenta el mayor volumen de poros con un tamaño mayor de 10 nm (0,30 cm³ g⁻¹).

²⁴ E. Vilaplana-Ortego, J.A. Maciá-Agulló, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Microporous & Mesoporous Materials* **112**, 125 (2008).

Finalmente, se comprobó que el lavado de esta muestra (FCA3Co/70) con HCl diluido consigue eliminar las partículas de Co de su estructura porosa, tal y como se determinó para las fibras FCA3Co/70/ac (Tabla 6.1) mediante ICP-MS (contenido en Co <75 ppb). Como consecuencia de la eliminación del Co se observa un aumento del volumen de mesoporos (hasta $0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y en particular de aquellos con un tamaño mayor de 10 nm ($V_{10-50} = 0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para ACF3Co/70/ac), así como del volumen de microporos (hasta los $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), debido a la facilidad de acceso a nueva porosidad previamente bloqueada por las nanopartículas de Co.

6.5. CONCLUSIONES

- ❖ El dopado de breas con naftenato de cobalto en concentraciones de hasta el 3 % permite la obtención de fibras de carbono dopadas con una distribución homogénea de nanopartículas y un tamaño medio de las mismas $\leq 40 \text{ nm}$.
- ❖ El empleo del naftenato como contraión favorece el hilado de las breas dopadas, facilitando la obtención de fibras en condiciones más suaves de temperatura y presión y con mayores rendimientos.
- ❖ Las nanopartículas de Co exhiben una notable actividad catalítica durante la activación de las fibras con vapor de agua, dando lugar, además de a la formación de mesoporos de gran tamaño (10-50 nm) a una importante reducción del tiempo de activación, al tiempo que la actividad se mantiene incluso hasta valores de *burn-off* del 85 %.
- ❖ La formación de poros durante la activación de las fibras dopadas con Co tiene lugar mediante dos mecanismos: activación física, como consecuencia del tratamiento con vapor de agua a alta temperatura y activación catalítica, debida a la presencia de las nanopartículas metálicas. Esto permite que las fibras activadas presenten una estructura superficial micro-mesoporosa, que combina una elevada área superficial y un alto desarrollo de mesoporos.

- ❖ La muestra FCA3Co/70 desarrolla un volumen de mesoporos de $0,488 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, que representa el 58 % del volumen total de poros generados. Las nanopartículas de Co presentes en la muestra pueden ser eliminadas mediante lavado ácido, lo que contribuye a un aumento adicional de la mesoporosidad del material, hasta valores de $0,536 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Capítulo 7

**FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS
ENRIQUECIDAS EN NITRÓGENO**

Los carbones activados y las fibras de carbono activadas (FCA) se utilizan en la actualidad en un gran número de aplicaciones. Con el fin de alcanzar una mayor eficiencia con cada uno de ellos, la preparación de estos materiales puede dirigirse a la obtención de una textura porosa o una química superficial determinada^{1,2}. En concreto, el incremento de la alcalinidad de los carbones activados (por ejemplo, mediante la introducción de un elemento electrodonor como el nitrógeno^{3,4}, Figura 7.1) mejora su comportamiento frente a compuestos ácidos (CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , NO_x)^{5,6}, en su uso como catalizadores⁷ y en algunas aplicaciones electroquímicas⁸. En este Capítulo se plantea como objetivo la preparación de fibras de carbono activadas con una alta alcalinidad, mediante el enriquecimiento con nitrógeno de fibras de carbono obtenidas a partir de breas de aceite de antraceno.

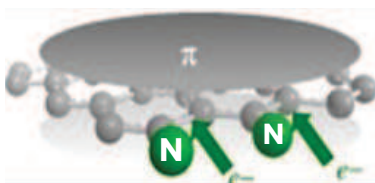


Figura 7.1. Efecto del dopado con nitrógeno sobre la densidad electrónica de los planos basales de carbono.

Existen diversos métodos para enriquecer fibras activadas y carbones activados con nitrógeno. Dentro de estos métodos cabe destacar la reacción en disolución entre el material de carbono y algunos compuestos nitrogenados^{9,10,11}, el depósito químico en fase vapor (CVD) de compuestos nitrogenados (p.ej. la piridina) sobre el material de carbono¹², o el

¹ R.Ch. Bansal, J.B. Donnet y F. Stoeckli. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York (1988).

² L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla y J. Rivera-Utrilla. *Chemistry and Physics of Carbon* vol 27. Marcel Dekker, 125 (2001).

³ M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez y E. Fuente. *Carbon* **42**, 1219 (2004).

⁴ M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez y E. Fuente. *Novel Carbon Adsorbents* (2012).

⁵ R. Sreeramamurthy y P.G. Menon. *Journal of Catalysis* **27**, 487 (1975).

⁶ A. Saiki. *Ultra Clean Technology* **7**, 207 (1995).

⁷ E. Raymundo-Piñero, D. Cazrola-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **40**, 597 (2002).

⁸ Z. Chuan-xiang, D. Yu-ling, X. Bao-lin, Z. Liang, Q. Wen-ming y L. Li-cheng. *Mining Science and Technology* **19**, 295 (2009).

⁹ J. Bimer, P.D. Salbut, S. Berlozecki, J.P. Bodou, E. Broniek y T. Siemieniowska. *Fuel* **77**, 519 (1998).

¹⁰ D. Cagniant, R. Gruber, J.P. Bodou, C. Bilem, J. Bimer y P.D. Salbut. *Energy & Fuels* **12**, 672 (1998).

¹¹ E. Raimundo. Tesis doctoral. Universidad de Alicante (2000).

¹² Ch.M. Yanga y K. Kanekoa. *Journal of Colloid and Interface Science* **255**, 236 (2002).

tratamiento térmico en presencia de compuestos nitrogenados en fase gas^{13,14}. El tratamiento con NH₃ a alta temperatura (amonización) es uno de los más empleados en fibras de carbono activadas. Durante este tratamiento, el NH₃ se descompone debido a las elevadas temperaturas dando lugar a radicales NH₂, NH y H, que a su vez reaccionan con la superficie del material favoreciendo la incorporación de nitrógeno en la estructura carbonosa¹⁵. Estos tratamientos muchas veces modifican, además de la química superficial de las fibras o carbones activados, su textura porosa mediante el ensanchamiento de microporos o el desarrollo de nueva porosidad^{13,16}. También se ha descrito la preparación de FCA enriquecidas en nitrógeno a partir de polímeros hilables ricos en nitrógeno (PAN¹⁷, Nomex®¹⁸ o Kevlar®¹⁹) y una posterior activación de las fibras resultantes. Otra alternativa consiste en la preparación de mezclas hilables de breas con polímeros ricos en nitrógeno que no son hilables por sí mismos²⁰.

Para llevar a cabo el enriquecimiento en nitrógeno en fibras activadas preparadas a partir de aceite de antraceno se estudiaron tres vías diferentes. La primera consiste en el tratamiento con NH₃ a alta temperatura (amonización) de las FCA microporosas obtenidas por activación química con hidróxidos. Se utilizan como precursores fibras de carbono ya activadas dado que el tratamiento con amoníaco a alta temperatura, aunque produce un ligero aumento en la porosidad en el material activado¹⁶, no puede ser considerado un típico agente activante al uso debido a que la porosidad que desarrolla en estos materiales es muy baja.

En capítulo 5 de esta memoria se describe cómo las fibras de aceite de antraceno estabilizadas (i.e. fibras que no han pasado por una etapa de carbonización) son más reactivas al proceso de activación con hidróxidos que las mismas fibras carbonizadas. En base a estos resultados, una segunda vía de estudio es la obtención de fibras activadas

¹³ B. Stohr, H.P. Bohem y R. Schlogl. *Carbon* **29**, 707 (1991).

¹⁴ R.J.J. Jansen y H.V. Bekkum. *Carbon* **32**, 1507 (1994).

¹⁵ J. Przepiórski, M. Skrodzewicz y A.W. Morawski. *Applied Surface Science* **225**, 235 (2004).

¹⁶ Ch.L. Mangun, K.R. Benak, J. Economy y K.L. Foster. *Carbon* **39**, 1809 (2001).

¹⁷ R.H. Bradley, X. Ling, I. Sutherland y G. Beamson. *Carbon* **32**, 185 (1994).

¹⁸ J.P. Boudou, Ph. Parentb, F. Suárez-García, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso y J.M.D. Tascón. *Carbon* **44**, 2452 (2006).

¹⁹ A. Martínez-Alonso, M. Jamond, M.A. Montes-Morán y J.M.D. Tascón. *Microporous Materials* **11**, 303 (1997).

²⁰ E. Raimundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano y A. Oya. *Carbon* **40**, 633 (2002).

nitrogenadas mediante amonización directa de fibras estabilizadas. Esta nueva metodología permite aunar en una sola etapa los tratamientos de carbonización, activación y enriquecimiento en nitrógeno de las fibras.

Por último, la tercera vía estudiada consiste en la preparación de fibras de carbono a partir de una brea enriquecida en nitrógeno para ser posteriormente activadas por métodos químicos convencionales. Para ello, se prepararán mezclas hilables a partir de una brea de aceite de antraceno y dos polímeros ricos en nitrógeno: melanina-formaldehído (MF) y urea-formaldehído (UF). Ambos polímeros presentan una serie de características que los hacen atractivos para la preparación de este tipo de materiales, como un alto contenido en nitrógeno, una amplia disponibilidad en el mercado y un bajo precio.

El trabajo recogido en este capítulo, en concreto la amonización de fibras, se ha realizado en colaboración con el grupo de investigación del profesor J. Machnikowski de la Wroclaw University of Technology (Polonia) dentro del proyecto europeo (RFCS EUROFIBRES Ref. RFC-PR-080089).

7.1. AMONIZACIÓN DE FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS

Una de las rutas para enriquecer en nitrógeno las fibras de carbono activadas (FCA) es, como se describió anteriormente, el tratamiento con NH_3 a alta temperatura. Como material de partida se seleccionaron las fibras microporosas K-7/1-700 (cuya preparación y caracterización se detalla en el Capítulo 5) que presentan un área superficial BET de $\sim 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de microporos de $0,56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una distribución de tamaño de poros estrecha centrada a $\sim 7 \text{ \AA}$.

Se ensayaron dos condiciones de amonización de las FCA: i) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y ii) $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Las muestras enriquecidas en nitrógeno se denominaron FCA-N-X/Y, donde X es la temperatura de tratamiento e Y el tiempo de amonización. Así, la muestra FCA-N-600/2 se corresponde con las fibras de carbono activadas K-7/1-700 tratadas con amoniaco a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

7.1.1. Morfología y estructura química de las fibras de carbono activadas enriquecidas en nitrógeno

En la Figura 7.2 se muestran las imágenes de SEM de las fibras FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1, donde se comprueba que el tratamiento con NH_3 no produce un deterioro en la superficie de las fibras.

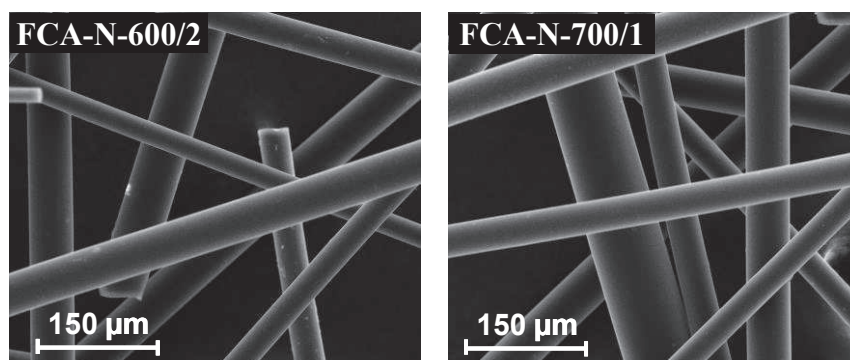


Figura 7.2. Imágenes SEM de las fibras FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1.

El análisis elemental de las FCA de partida (K-7/1-700) y de las fibras FCA-N se muestra en la Tabla 7.1. El contenido en nitrógeno de las fibras K-7/1-700 es nulo. Sin embargo, tras el tratamiento con amoníaco, el contenido en nitrógeno se incrementa hasta el 4,9 (FCA-N-600/2) y 7,2 % (FCA-N-700/1). Esto indica que la fijación de nitrógeno es más efectiva a 700 que a 600 °C, incluso empleando menores tiempos de reacción. El grado de quemado (*burn-off*, Tabla 7.1) alcanzado para las fibras FCA-N-700/1 (19,0 %) también es mayor que el obtenido para la muestra FCA-N-600/2 (6,4 %).

Tabla 7.1. Grado de quemado (*burn-off*) y composición elemental de las fibras K-7/1-700 y sus respectivas fibras amonizadas a 600 y 700 °C.

	<i>Burn-off</i> (%)	Análisis elemental (%)					XPS (%)
		C	H	N	S	O	N
K-7/1-700	-	93,2	0,4	0,0	0,0	6,4	-
FCA-N-600/2	6,4	88,9	0,6	4,9	0,1	5,5	7,3
FCA-N-700/1	19,0	85,9	0,5	7,2	0,1	6,3	8,1

Burn-off, grado de quemado desarrollado durante el tratamiento con NH_3

El contenido en nitrógeno en la superficie de las fibras, evaluado mediante XPS, muestra valores del 7,3 % para FCA-N-600/2 y del 8,1 % para FCA-N-700/1 (Tabla 7.1). Estos valores son superiores a los obtenidos mediante análisis elemental, lo cual revela que la incorporación de nitrógeno mediante este tratamiento es predominantemente superficial. También se observa que en la muestra tratada a 700 °C la diferencia entre el porcentaje en nitrógeno calculado mediante análisis elemental y XPS es menor que para la muestra tratada a 600 °C (diferencias del 2,4 y 0,9 % para FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1, respectivamente), lo que indica una mayor difusión del nitrógeno hacia el interior de la fibra durante el tratamiento a 700 °C.

En la Figura 7.3 se muestran los espectros de XPS de alta resolución en la región N1s para las fibras de la serie FCA-N (FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1). La banda es ancha en ambas muestras, lo que sugiere la contribución de más de una especie nitrogenada a los espectros. La desconvolución de las curvas revela que la especie nitrogenada mayoritaria en ambas muestras es el grupo amino, presente en un 37 % para FCA-N-600/2 y un 32 % para FCA-N-700/1. En proporciones menores se detectaron también grupos piridínicos (24 y 27 %), hidroxipiridínicos (22 y 18 %), nitrógeno cuaternario (13 y 18 %) y nitrógeno en un mayor grado de oxidación (4 y 5 %).

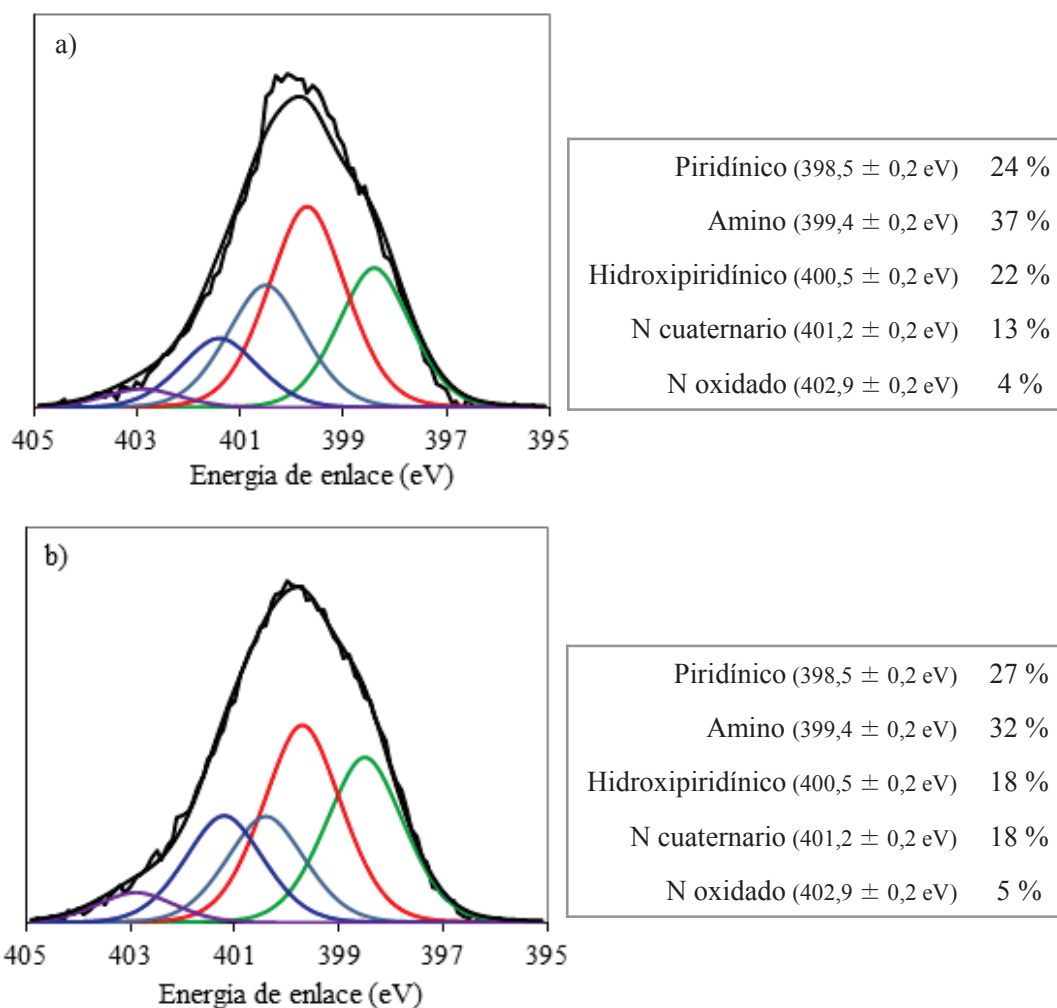


Figura 7.3. Desconvolución de la región N1s del espectro de XPS para (a) FCA-N-600/2 y (b) FCA-N-700/1.

7.1.2. Estructura porosa de las fibras de carbono activadas enriquecidas en nitrógeno

Con el fin de evaluar el efecto del tratamiento con NH_3 sobre la porosidad de las fibras, se estudió la adsorción de nitrógeno a 77 K de las muestra nitrogenadas (Figura 7.4) y los resultados se compararon con aquellos obtenidos para la muestra original K-7/1-700. Los dos tratamientos de amonización ($600\text{ °C}/2\text{h}$ y $700\text{ °C}/1\text{h}$) producen un incremento en la capacidad de adsorción de las muestras y un ensanchamiento del codo observado a presiones relativas bajas, lo cual es indicativo de un ensanchamiento de la microporosidad.

Los parámetros texturales más representativos, calculados a partir de los datos de las isotermas se recogen en la Tabla 7.2. En ambas fibras se alcanza un área superficial BET de $\sim 1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y volúmenes de poro de $\sim 0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. El aumento de estos dos parámetros con respecto a la fibra de partida (K-7/1-700) se relaciona con un aumento en la microporosidad del material (desde $0,56$ hasta $0,68\text{-}0,69 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), mientras que la mesoporosidad de las fibras FCA-N sigue siendo muy baja ($\leq 0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Cabe destacar que, a pesar de que el grado de quemado experimentado por ambas muestras es distinto ($6,4 \%$ para FCA-N-600/2 y $19,0 \%$ para FCA-N-700/1, Tabla 7.1), ambas muestras presentan una textura porosa similar.

Los resultados anteriormente expuestos revelan que durante la amonización de K-7/1-700 tiene lugar una pérdida de material que da lugar a nueva porosidad (fundamentalmente microporosidad) y que este efecto tiene lugar de forma menos eficiente durante el tratamiento a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (mayor grado de quemado en esa muestra).

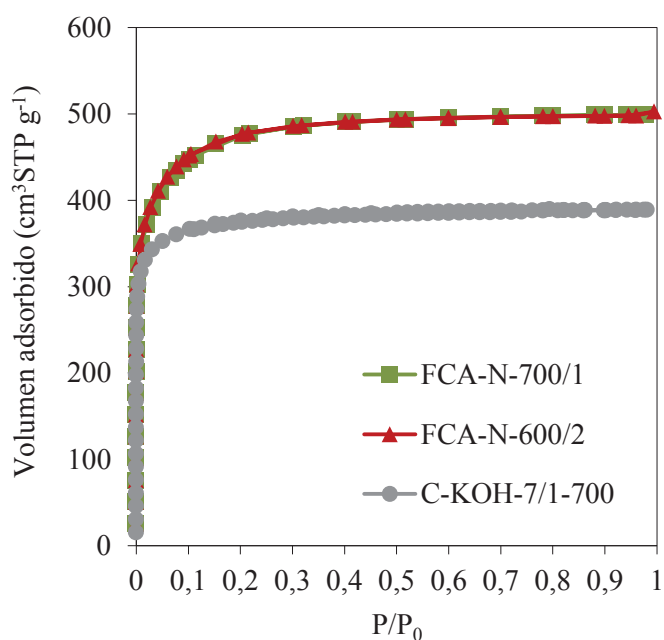


Figura 7.4. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para las fibras K-7/1-700, FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1.

Tabla 7.2. Principales parámetros texturales de las fibras K-7/1-700, FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{me} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	L_0 (Å)
K-7/1-700	1294	0,60	0,56	0,04	7
FCA-N-600/2	1804	0,77	0,69	0,08	11
FCA-N-700/1	1789	0,77	0,68	0,09	13

S_{BET} , área superficial BET

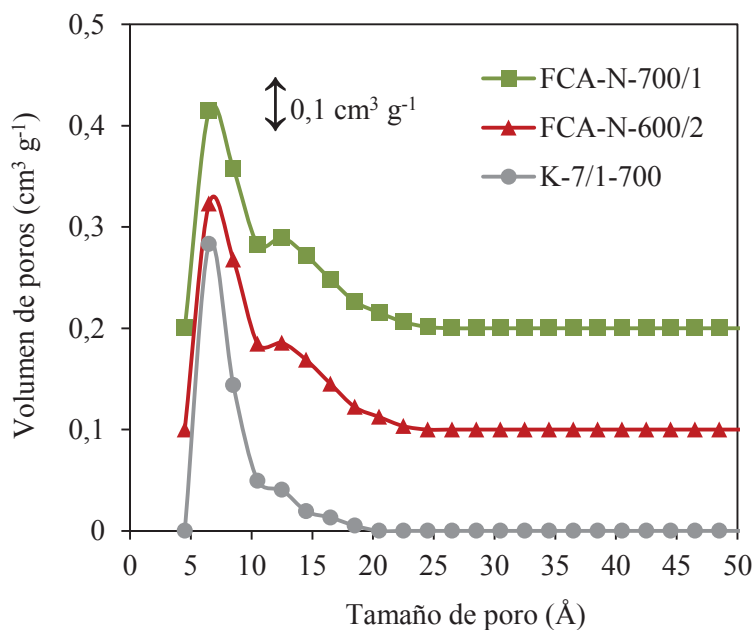
V_{p} , volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N_2 a $P/P_0 \sim 0,99$

V_0 , volumen de microporos

V_{me} , volumen de mesoporos

L_0 , tamaño medio de poro

Las distribuciones de tamaño de poros de las FCA sin tratar y de las FCA tratadas con NH_3 , representadas en la Figura 7.5, muestran que tras el tratamiento con NH_3 , la banda centrada a un tamaño de poro de $\sim 7 \text{ Å}$ disminuye en intensidad, al tiempo que se observa una mayor presencia de poros más anchos (hasta 25 Å). Si bien la distribución de tamaño de poros es muy parecida para las dos muestras tratadas con NH_3 , sí se observa un incremento en el valor del tamaño medio de poro (L_0) en la muestra FCA-N-700/1.

**Figura 7.5.** Distribución de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras K-7/1-700, FCA-N-600/2 y FCA-N-700/1.

7.2. AMONIZACIÓN DE FIBRAS ESTABILIZADAS

En este apartado se describen los resultados del tratamiento de fibras estabilizadas (es decir, que no han sido sometidas ni a un proceso de carbonización ni de activación previos) con NH_3 a alta temperatura.

Como material de partida se emplearon las fibras estabilizadas ISO3-240, cuya preparación se describe en el Capítulo 4. Se seleccionaron estas fibras por ser precursoras de las fibras activadas K-7/1-700 (tras su carbonización y activación química, Capítulo 5) y de la serie de fibras nitrogenadas FCA-N cuya preparación se detalla en el apartado anterior.

Dado que las fibras ISO3-240 no son porosas, y con el fin de favorecer la generación de porosidad, el tratamiento con NH_3 se llevó a cabo a una temperatura más elevada que en el caso de las FCA (800 °C durante 0,5 y 1 h). Las fibras resultantes se nombraron como FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1, respectivamente.

7.2.1. Estructura química de las fibras estabilizadas enriquecidas en nitrógeno

El análisis elemental de ISO3-240 y de las fibras de la serie FE-N (FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1) se recoge en la Tabla 7.3. Las fibras ISO3-240 presentan un contenido en nitrógeno del 1,6 %, si bien este nitrógeno no es estable a temperaturas elevadas, como pone de manifiesto el hecho de que las fibras carbonizadas resultantes no contengan nitrógeno. El tratamiento de estas fibras con amoníaco a 800 °C durante 30 min hace que el nitrógeno aumente desde el 1,6 hasta el 12,3 %, valor muy por encima de los obtenidos para fibras FCA-N (Tabla 7.1). Una prolongación del tiempo de amonización hasta 1 h produce un aumento en el grado de quemado (*burn-off*) de las fibras, que pasa del 39,0 al 46,0 % para FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1, respectivamente. Sin embargo, el contenido en nitrógeno incorporado a las fibras decrece hasta un 9,8 %, debido posiblemente a la gasificación de este material. Esta misma tendencia en el contenido en nitrógeno se observa mediante análisis por XPS (13,0 y 10,1 % para FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1, respectivamente).

Tabla 7.3. Grado de quemado (*burn-off*) y composición elemental y atómica de las fibras ISO3-240 y sus respectivas fibras amonizadas a 800 °C.

	<i>Burn-off</i> (%)	Análisis elemental (%)					XPS (%)
		C	H	N	S	O	N
ISO3-240	-	88,3	3,5	1,6	0,4	6,2	-
FE-N-800/0,5	39,0	77,5	0,9	12,3	0,0	9,3	13,0
FE-N-800/1	46,0	80,1	1,1	9,8	0,1	8,9	10,1

Burn-off, grado de quemado desarrollado durante el tratamiento con NH₃

En la Figura 7.6 se muestra la desconvolución de los espectros de XPS de alta resolución en la región N1s para las fibras de la serie FE-N. Los grupos nitrogenados amino y piridínico tienen una presencia mayoritaria, con abundancias del ~ 30 %. Los grupos hidroxipiridínicos y el nitrógeno cuaternario contribuyen en un ~ 18-19 % sobre el área de la curva total, mientras que el nitrógeno en mayor grado de oxidación se encuentra en bajas concentraciones (4 %).

Al comparar estos resultados con los obtenidos para las fibras de la serie FCA-N es de destacar que, aunque el contenido en nitrógeno introducido en la serie FE-N es significativamente mayor, la distribución de grupos funcionales nitrogenados es semejante, si bien para las fibras FE-N se detecta una proporción ligeramente superior de nitrógeno piridínico.

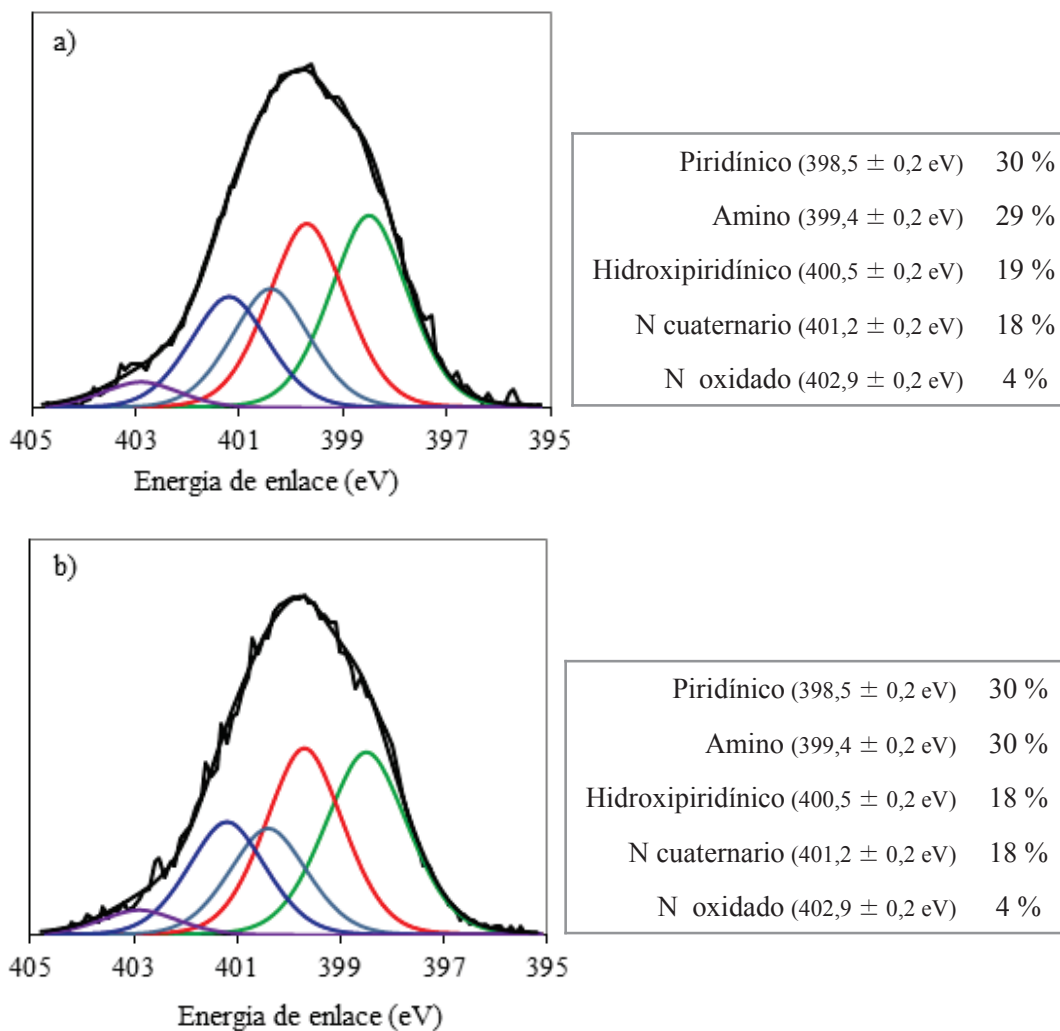


Figura 7.6. Desconvolución de la región N1s del espectro de XPS para FE-N-800/0,5 (a) y FE-N-800/1 (b).

7.2.2. Estructura porosa de las fibras estabilizadas enriquecidas en nitrógeno

Las fibras FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1 muestran macroporos en su superficie visibles al SEM. Esta porosidad puede ser consecuencia del proceso de activación promovido por el tratamiento con NH_3 (Figura 7.7). La intensidad y la presencia de los macroporos aumentan con el tiempo de tratamiento.

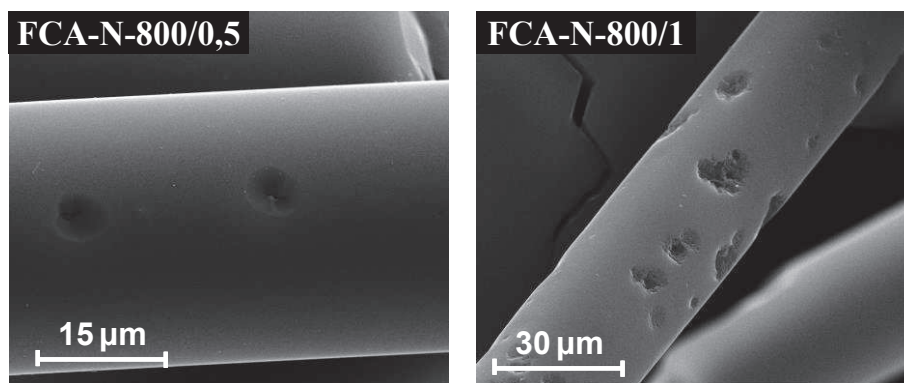


Figura 7.7. Imágenes SEM de las muestras FE-N-800/0,5 y FE- N-800/1.

La porosidad generada en las fibras estabilizadas durante su tratamiento con NH_3 se determinó mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K (Figura 7.8). La muestra ISO3-240 no presenta porosidad, por lo que su isoterma no fue incluida en la figura. Las fibras de la serie FE-N muestran isotermas de tipo I según la clasificación de la IUPAC, con una alta adsorción a bajas presiones relativas y un codo pronunciado, característico de materiales microporosos.

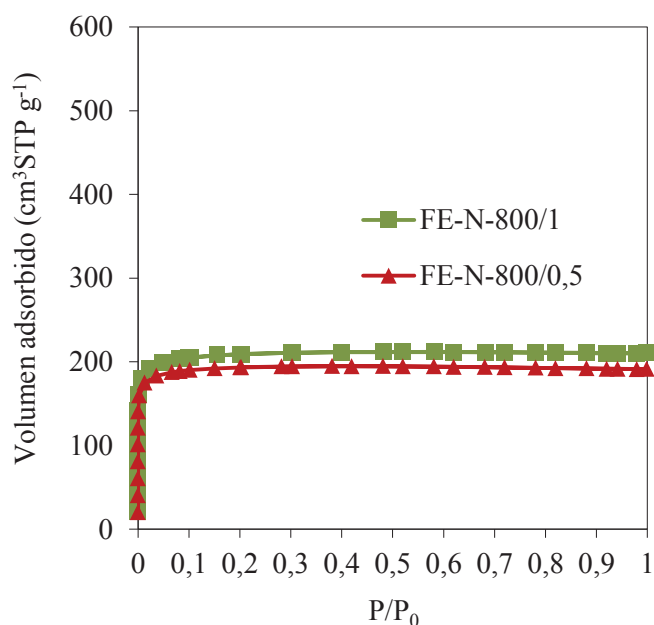


Figura 7.8. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para las fibras FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1.

En la Tabla 7.4 se recogen los principales parámetros texturales calculados para estas muestras a partir de los datos de adsorción. Las fibras tratadas a 800 °C durante 30 min alcanzan un área superficial BET de 744 m² g⁻¹ y un volumen de microporos de 0,30 cm³ g⁻¹ (no se detecta presencia de mesoporosidad). Las fibras tratadas durante 1 h muestran un área superficial BET ligeramente superior (805 m² g⁻¹), debido a un pequeño aumento en su microporosidad (0,33 cm³ g⁻¹). El desarrollo de mesoporosidad para estas muestras es también nulo. El incremento en el tiempo de amonización no tiene, pues, un efecto significativo en el la textura porosa de las fibras obtenidas.

Tabla 7.4. Principales parámetros texturales de las fibras estabilizadas amonizadas.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{P} (cm ³ g ⁻¹)	V_0 (cm ³ g ⁻¹)	V_{me} (cm ³ g ⁻¹)	L_0 (Å)
FE-N-800/0,5	744	0,30	0,30	0,00	8
FE-N-800/1	805	0,33	0,33	0,00	9

S_{BET} , área superficial BET

V_{p} , volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/Po~0,99

V_0 , volumen de microporos

V_{me} , volumen de mesoporos

L_0 , tamaño medio de poro

Tanto FE-N-800/0,5 como FE-N-800/1 presentan distribuciones de tamaño de poros muy similares (Figura 7.9). No obstante, al aumentar el tiempo de amonización se observa una mayor presencia de poros con un tamaño entre 8 y 16 Å, lo que hace aumentar ligeramente el tamaño medio de poro de 8 a 9 Å, para FE-N-800/0,5 y FE-N-800/1, respectivamente.

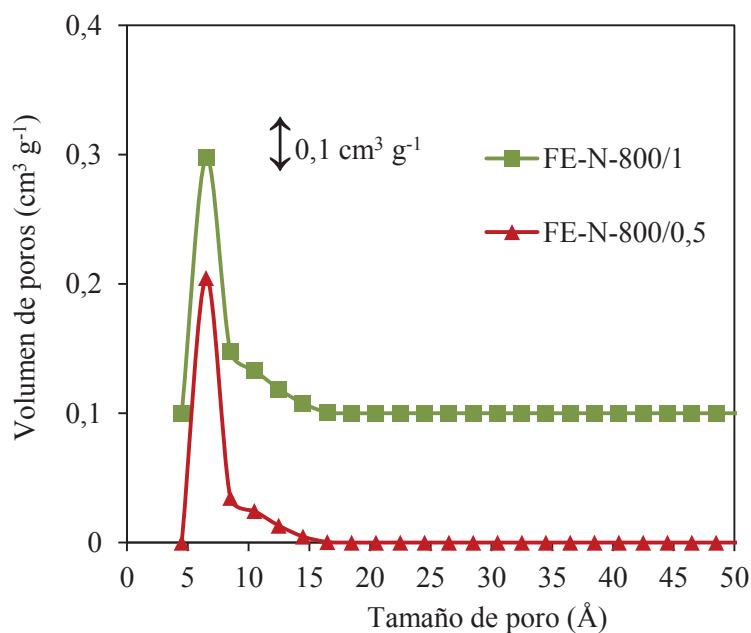


Figura 7.9. Distribución de tamaño de poros (DFT) para las fibras estabilizadas amonizadas.

A la vista de estos resultados, se concluye que mediante la amonización directa de fibras estabilizadas es posible obtener fibras con elevada área superficial BET ($\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un alto contenido en nitrógeno (10-12 %), principalmente en forma de nitrógeno piridínico y amino. Además, estas fibras presentan una textura exclusivamente microporosa, con volúmenes de microporos de hasta $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

7.3. FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS PROCEDENTES DE BREA ADITIVADA CON RESINAS NITROGENADAS

En esta sección se describe la preparación de fibras de carbono activadas enriquecidas en nitrógeno mediante la activación química de fibras con alto contenido en nitrógeno. Estas últimas se prepararon a partir de mezclas de una brea de aceite de antraceno con dos resinas con alto contenido en nitrógeno como son la resina melanina-formaldehído (MF) y la resina urea-formaldehído (UF). La estructura química de estas resinas se muestra en las Figuras 7.10a y b. La resina MF es un producto de condensación de la melamina (2,4,6-triamino-

1,3,5-triazina) con formaldehído, con un contenido en nitrógeno de $\sim 45\%$. Por su parte, la resina urea-formaldehído (UF) es un producto de condensación de la urea con formaldehído, siendo su contenido en nitrógeno de $\sim 40\%$. En este trabajo se empleó una resina MF comercial (Nikaresin s-176, Nippon Carbide Industries Co), mientras que la resina de UF se sintetizó en el laboratorio siguiendo un procedimiento descrito en la bibliografía²¹.

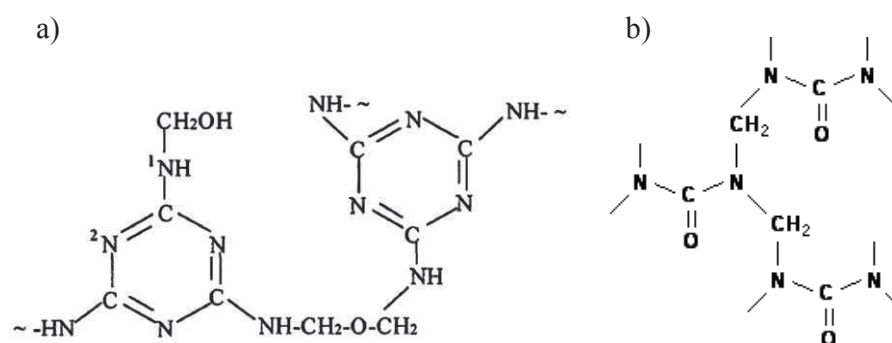


Figura 7.10. Estructura química de las resinas MF (a) y UF (b).

Las mezclas de las breas ISO1, ISO2 e ISO3 (caracterizadas en detalle en el Capítulo 4) con las resinas MF y UF dieron lugar, bajo las condiciones ensayadas (proporciones brea/resina de 7/3²⁰ y temperaturas de mezcla de 300 y 350 °C), a breas no hilables, debido al elevado punto de reblandecimiento de las mezclas resultantes (> 350 °C en todos los casos). Para la preparación de breas nitrogenadas hilables fue necesario el uso de una brea de aceite de antraceno con menor punto de reblandecimiento (brea P1, de 115 °C de punto de reblandecimiento) cuya caracterización detallada se recoge en Álvarez y col²².

Las mezclas se llevaron a cabo a 200 y 350 °C. Las mezclas a 200 °C dieron lugar, en ambos casos, a breas con puntos de reblandecimiento demasiado bajos (135-166 °C) que no resultan adecuados para la preparación de fibras de carbono. Las mezclas preparadas a 350 °C, denominadas P1MF (195 °C de punto de reblandecimiento) y P1UF (197 °C de punto de reblandecimiento) fueron posteriormente hiladas con éxito tal y como se describe en el Capítulo 4.

²¹ Ch.T. Lee. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**, 919 (2012).

²² P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.J. Fernández y J.A. Viña. *Environmental Science and Technology* **43**, 8126 (2009).

La brea P1 sometida a las mismas condiciones de mezcla pero en ausencia de resina, alcanzó un punto de reblandecimiento de 121 °C, tan sólo 6 °C superior al de la brea original. Estas diferencias entre los puntos de reblandecimiento de las breas tratadas con y sin resina sugieren la existencia de interacciones entre los componentes de la brea y las resinas durante la etapa de mezcla.

La presencia de estas interacciones se hace patente cuando se comparan las curvas termogravimétricas de las mezclas físicas brea/resina (mezclas P1/MF y P1/UF) con sus curvas teóricas obtenidas a partir de las curvas correspondientes de P1 y cada una de las resinas.

En la Figura 7.11 se recogen las curvas termogravimétricas de la mezcla P1/MF real (línea roja continua) y teórica (línea roja discontinua). A temperaturas de ~ 350 °C se observa una mayor pérdida de peso en la curva de la mezcla real con respecto a la curva teórica. A partir de los 550 °C, este comportamiento se invierte, de forma que la curva de la mezcla real está por encima de la curva teórica. Esto indica que a temperaturas de mezcla existe cierta interacción entre la brea y la resina, que da lugar a un mayor desprendimiento de volátiles, mientras que a mayores temperaturas parte de la resina MF se incorpora al residuo carbonoso que se obtiene a 1000 °C.

El estudio termogravimétrico de la mezcla física P1/UF evidencia de forma análoga las interacciones observadas para la mezcla P1/MF (Figura 7.12).

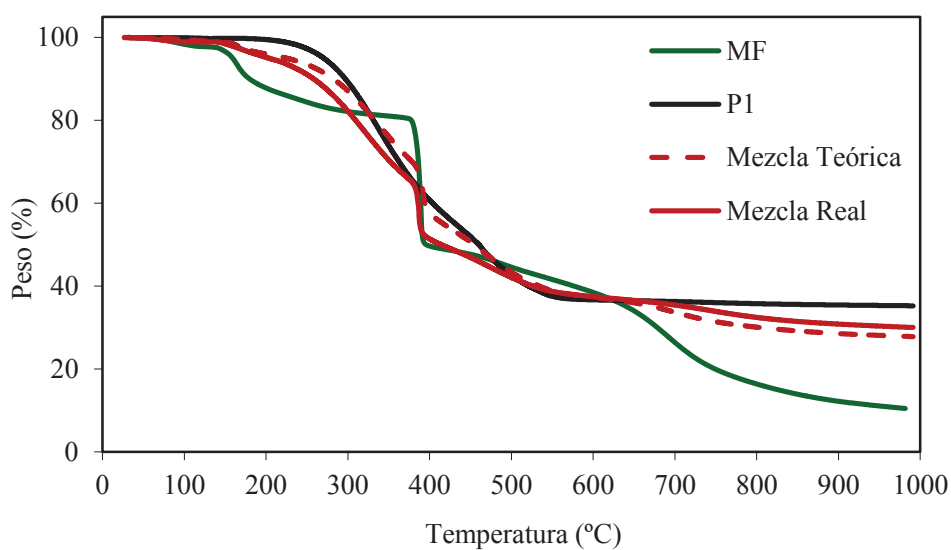


Figura 7.11. Curvas TG de la brea P1, la resina MF y sus mezclas teórica y real.

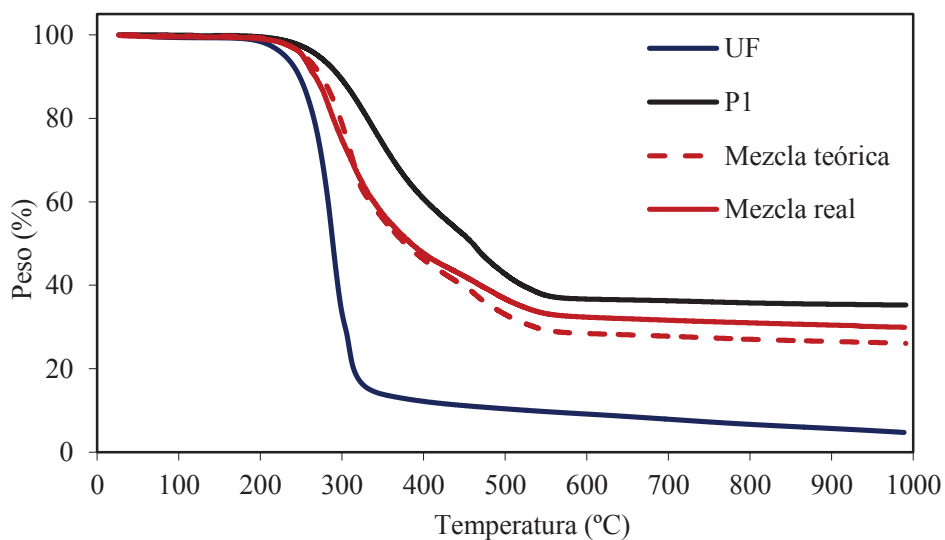


Figura 7.12. Curvas TG de la brea P1, la resina UF y sus mezclas teórica y real.

La composición elemental de los precursores (P1, MF y UF) y las breas P1MF y P1UF confirma la fijación de nitrógeno en la brea (Tabla 7.5). El contenido en nitrógeno de P1 es del 0,3 %, valor que aumenta hasta un 4,7 % para la brea P1MF y hasta un 5,3 % para P1UF. A pesar de que las resinas presentan contenidos en oxígeno del 18,0 (MF) y 25,3 % (UF), su porcentaje en las breas nitrogenadas disminuye con respecto al de la brea original

(2,9, 2,1 y 2,5 % para P1, P1MF y P1UF, respectivamente). Estos resultados confirman una interacción entre las resinas y los heteroátomos de los componentes de la brea, cuyo balance global es una incorporación neta de nitrógeno y un descenso en el contenido de oxígeno.

Tabla 7.5. Composición elemental de P1, MF, P1MF, UF y P1UF.

	Análisis elemental (%)				
	C	H	N	S	O
P1	92,6	4,2	0,3	0,0	2,9
MF	31,5	4,6	45,9	0,0	18,0
P1MF	89,3	3,9	4,7	0,0	2,1
UF	29,7	5,9	39,1	0,0	25,3
P1UF	87,6	4,1	5,3	0,5	2,5

El estudio mediante espectroscopía infrarroja permite analizar la naturaleza de las interacciones que tienen lugar entre la brea y las resinas. En la Figura 7.13 se representan los espectros para P1, MF y P1MF. En el espectro de MF se observa una banda intensa a 1675 cm^{-1} asociada al enlace C=N en sistemas aromáticos de 6 carbonos²³. En la brea aditivada, esta banda aparece a mayores frecuencias, probablemente como consecuencia de cambios en los sustituyentes o a efectos de conjugación²³, lo que hace aumentar la intensidad y la anchura de la banda a 1600 cm^{-1} asociada al enlace C=C. En la región $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aparecen también las bandas típicas de tensión N-H en aminas primarias y secundarias²³.

En la Figura 7.14 se muestran los espectros IRTF de la resina UF, la brea de partida P1 y la brea enriquecida en nitrógeno P1UF. En la resina de urea aparecen dos bandas intensas a 1680 y 1550 cm^{-1} , adscritas a amidas primarias y secundarias, respectivamente²⁴. Estas dos bandas aparecen desplazadas a mayores frecuencias en la brea P1UF, aumentando la intensidad de la banda a 1600 cm^{-1} asociada al enlace C=C. También se observa la aparición de bandas de baja intensidad en la región $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, adscritas a la tensión del enlace N-H en aminas primarias y secundarias.

²³ L.J. Bellamy. *The infrared spectra of complex molecules*, vol.2, Chapman and Hall, Londres (1980).

²⁴ V.M. Brown, D.R. Crump y D. Gardiner. *Polymer Degradation and Stability* **33**, 1 (1991).

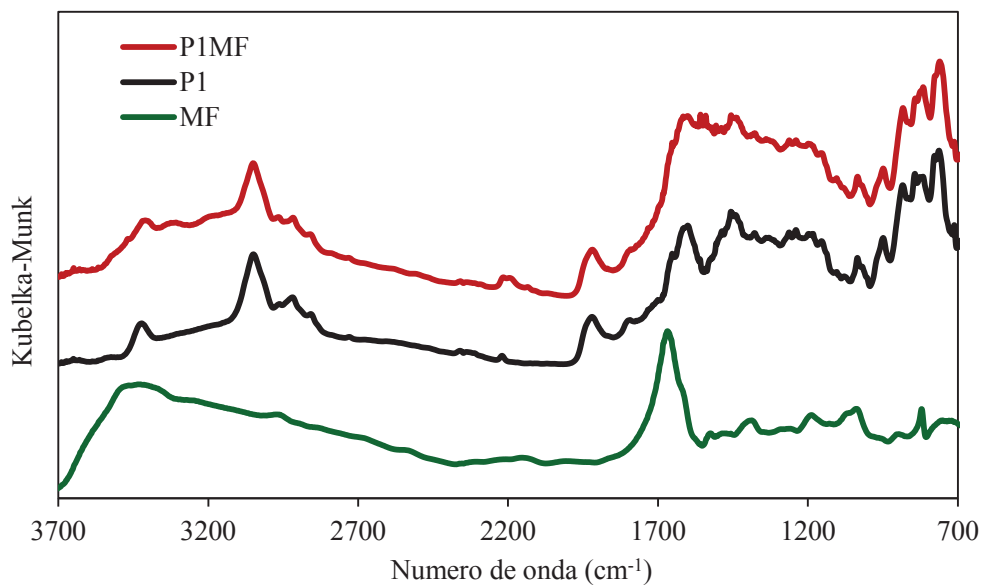


Figura 7.13. Espectros IRTF de MF, P1 y P1MF.

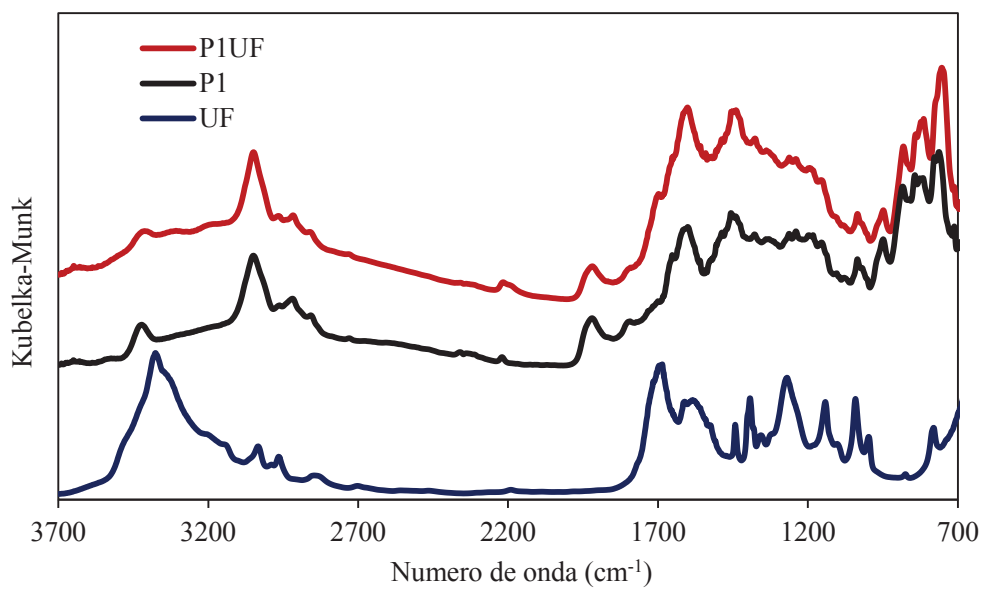


Figura 7.14. Espectros IRTF de UF, P1 y P1UF.

Los resultados de IRTF confirman la formación de nuevos entornos químicos para los átomos de nitrógeno y, por lo tanto, que existe interacción entre los componentes de la brea y las resinas durante su mezcla dando lugar a una incorporación del nitrógeno de las resinas en la estructura carbonosa de la brea.

7.3.1. Hilado de las breas

Las breas enriquecidas en nitrógeno se hilaron según el procedimiento descrito en los Capítulos 3 y 4. P1MF y P1UF se hilaron con unos rendimientos muy bajos (< 5%) debido a que los filamentos se rompieron con mucha frecuencia. Sin embargo, un filtrado de las breas previo a su hilado permitió la obtención de fibras verdes con altos rendimientos.

Dado que la brea P1 no contiene partículas inorgánicas ni IQ primarios es de esperar que esas dificultades en el hilado deriven de la presencia de insolubles (aglomerados y especies de alto peso molecular) que se hayan podido formar durante la etapa de mezcla.

Los parámetros de solubilidad y la composición elemental de las fracciones retenidas en la malla (P1MFresiduo y P1UFresiduo, Tabla 7.6) confirman la formación durante la etapa de mezcla de estructuras altamente condensadas (altos valores de los parámetros de solubilidad) y con altos contenidos en nitrógeno (Tabla 7.7).

Tabla 7.6. Parámetros de solubilidad y comparación elemental de los extractos y residuos de las breas nitrogenadas.

	Parámetros de Solubilidad (%)		Análisis elemental (%)				
	IT	INMP	C	H	N	S	O
P1MFextracto	43	18	90,8	4,4	3,1	0,4	1,3
P1MFresiduo	53	34	83,2	4,0	10,9	0,3	1,6
P1UFextracto	46	21	91,5	4,2	2,3	0,4	1,6
P1UFresiduo	52	36	87,7	4,0	5,7	0,3	2,3

IT, Contenido de insolubles en tolueno

INMP, Contenido de insolubles en N-metil-2-pirrolidona

Las temperaturas óptimas de hilado encontradas para las breas P1MF y P1UF filtradas fueron 223 y 220 °C, respectivamente (26 y 21 °C por encima de sus puntos de reblandecimiento, Tabla 7.7). Ambas breas se hilaron con rendimientos de ~ 25 %, dando lugar a fibras verdes con diámetros de ~ 25 μm .

Tabla 7.7. Parámetros de hilado y diámetro medio de las fibras verdes obtenidas a partir de las breas nitrogenadas filtradas.

	Parámetros de Hilado			Diámetro de fibra verde (μm)
	PR (°C)	Th (°C)	Rendimiento (%)	
P1MFextracto	197	223	24	25 \pm 2
P1UFextracto	199	220	26	24 \pm 3

Th, Temperatura de hilado

Las fibras verdes se estabilizaron en aire a 240 °C y se carbonizaron a 900 °C, dando lugar a las fibras de carbono que se denominaron MF-FC y UF-FC. En ambos casos, las fibras presentaron superficies uniformes (Figura 7.15) con diámetros de ~ 20 μm (Tabla 7.8). El análisis elemental de las fibras carbonizadas revela contenidos en nitrógeno de 1,8 y 2,0 % para MF-FC y UF-FC, respectivamente.

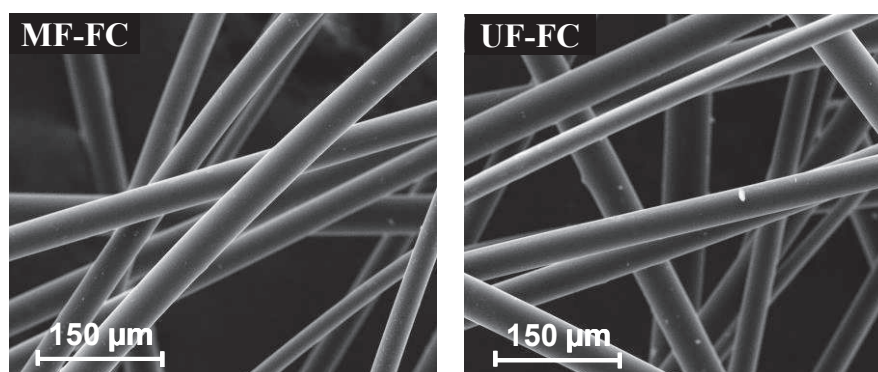


Figura 7.15. Imágenes SEM de las fibras MF-FC y UF-FC.

Tabla 7.8. Diámetro medio y composición elemental de las fibras carbonizadas MF-FC y UF-FC.

	Diámetro (μm)	Análisis elemental (%)				
		C	H	N	S	O
MF-FC	21,0 \pm 2,0	93,4	0,9	1,8	0,2	3,7
UF-FC	19,5 \pm 2,0	94,8	0,7	2,0	0,3	2,2

7.3.2. Activación química de las fibras de carbono enriquecidas en nitrógeno

Las fibras de carbono dopadas con nitrógeno se activaron químicamente. Las condiciones de activación seleccionadas fueron aquellas que dieron lugar a altos valores de microporosidad con una distribución estrecha de tamaño de poros en el caso de fibras preparadas a partir de brea de aceite de antraceno sin dopar (Capítulo 5). Las fibras MF-FC y UF-FC se activaron con KOH a 700 °C empleando proporciones KOH/FC de 5/1, 7/1 y 9/1. Las muestras resultantes se denominaron MF-FCA-X y UF-FCA-X, donde X se refiere a la proporción KOH/FC empleada.

7.3.2.1. Estructura química de las fibras enriquecidas con nitrógeno y activadas químicamente

El análisis elemental de las fibras MF-FCA y UF-FCA se recoge en la Tabla 7.9. Al comparar estos valores con los correspondientes a las fibras carbonizadas (Tabla 7.8) se observa que la concentración de oxígeno e hidrógeno aumenta a consecuencia de los grupos funcionales oxigenados que se introducen en la superficie del material durante su activación. Las fibras de partida sin activar presentan concentraciones de oxígeno entre 2,2 y 3,7 %, mientras que para las fibras activadas el contenido en oxígeno se eleva hasta valores de 6,1-7,4 %. De la misma forma el hidrógeno, presente en concentraciones de entre el 0,7 y 0,9 % en las fibras de carbono, se incrementa hasta el 1,2-1,4 % en el caso de las fibras activadas. El contenido en nitrógeno también aumenta ligeramente tras el proceso de activación, (1,8-2,0 % para las fibras sin activar y 2,0-2,2 % para las fibras activadas). Algunos autores^{11,25}

²⁵ F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner y H.P. Bohem. *Carbon* **37**, 1143 (1999).

demonstraron que la presencia de átomos de nitrógeno disminuye la reactividad de los átomos de carbono adyacentes durante la activación del material. Así, una gasificación preferencial de átomos de carbono en los bordes de las estructuras aromáticas donde no hay presencia de nitrógeno puede causar este ligero aumento en el contenido en nitrógeno observado en las fibras activadas. Este mismo razonamiento justifica el mayor valor del contenido en nitrógeno superficial, calculado mediante XPS (de entre el 3,5 y el 4,5 %) con respecto al calculado mediante análisis elemental.

Tabla 7.9. Composición elemental y atómica (XPS) de las fibras MF-FCA y UF-FCA.

	Análisis elemental (%)					XPS (%)
	C	H	N	S	O	N
MF-FCA-5/1	90,0	1,3	2,0	0,1	6,6	3,5
MF-FCA-7/1	89,1	1,4	2,0	0,1	7,4	3,9
MF-FCA-9/1	89,7	1,4	2,0	0,1	6,8	4,2
UF-FCA-5/1	90,3	1,3	2,2	0,1	6,1	3,8
UF-FCA-7/1	90,2	1,2	2,2	0,1	6,3	4,4
UF-FCA-9/1	89,1	1,3	2,2	0,1	7,3	4,5

La desconvolución de los espectros de XPS de alta resolución en la región N1s (Figuras 7.16 y 7.17) permite determinar los grupos nitrogenados presentes en la superficie de las fibras. Para todas estas muestras, la especie nitrogenada predominante es el nitrógeno cuaternario, especie cuya banda contribuye entre un 41 y un 71 % al área total del espectro. Este tipo de nitrógeno probablemente proviene de las reacciones de condensación que tienen lugar durante la carbonización, donde se forman estructuras en las que el nitrógeno pasaría a formar parte de los anillos aromáticos¹¹. La segunda especie más abundante es la hidroxipiridina, con contribuciones de entre el 7 y el 32 %. Estas cuantificaciones contrastan con las obtenidas para las fibras activadas nitrogenadas mediante amonización, donde se comprobó que la fijación del nitrógeno tenía lugar preferentemente en los bordes de las estructuras aromáticas.

Al aumentar el grado de activación puede observarse para cada familia de fibras una disminución en la cantidad de nitrógeno cuaternario mientras que, por el contrario, las concentraciones de nitrógeno piridínico y de nitrógeno en mayor grado de oxidación aumentan. Esto está de acuerdo con una gasificación más favorecida para el carbono que no está próximo a átomos de nitrógeno²⁵, haciendo que los nitrógenos formando parte de anillos aromáticos ocupen, tras la activación del material, posiciones en los bordes de los mismos²⁵.

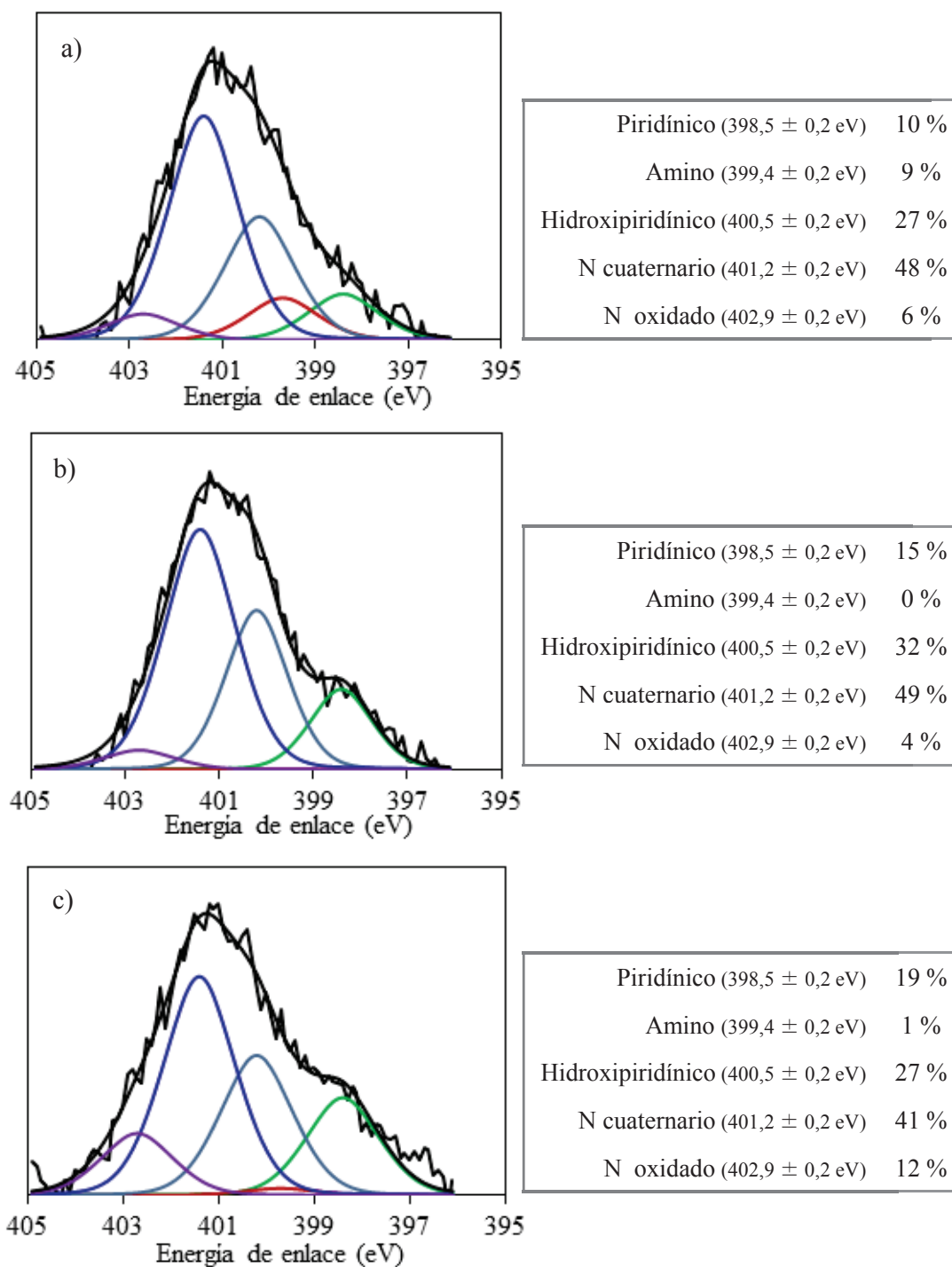


Figura 7.16. Desconvolución de la región N1s del espectro de XPS para las muestras MF-FCA-5/1 (a), MF-FCA-7/1(b) y MF-FCA-9/1. (c)

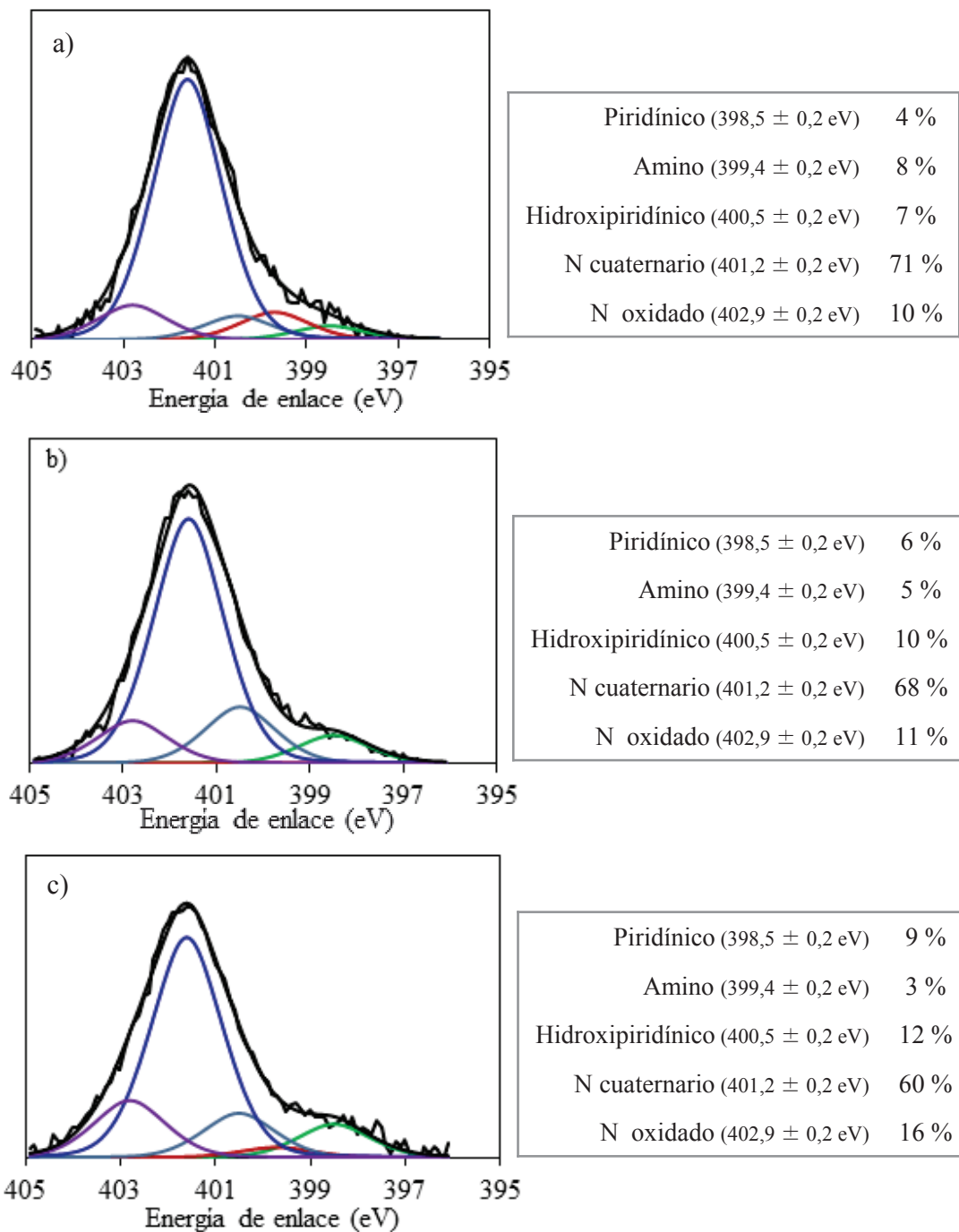


Figura 7.17. Desconvolución de la región N1s del espectro de XPS para las muestras UF-FCA-5/1 (a), UF-FCA-7/1 (b) y UF-FCA-9/1 (c).

7.3.2.2. Textura porosa de las fibras enriquecidas con nitrógeno y activadas químicamente

En las Figuras 7.18 y 7.19 se representan las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K para las fibras MF-FCA y UF-FCA, respectivamente. Estas isothermas son de tipo I según la clasificación de la IUPAC, características de materiales microporosos. La capacidad de adsorción de las fibras MF-FCA aumenta desde los 250 a los 400 $cm^3 g^{-1}$ con el incremento de la proporción KOH/FC desde 5/1 a 7/1 (Figura 7.18). Un incremento adicional de agente activante (9/1) no produce un aumento significativo en la capacidad de adsorción de nitrógeno. Sin embargo, sí se observa en estas fibras (MF-FCA-9/1) la formación de un ciclo de histéresis asociado a un ensanchamiento de los microporos y a la formación de mesoporos. Para las fibras UF-FCA la mayor capacidad de adsorción de nitrógeno se observa en la muestra UF-FCA-9/1, mientras que un incremento en la proporción KOH/FC de 5/1 a 7/1 apenas modifica la capacidad de adsorción.

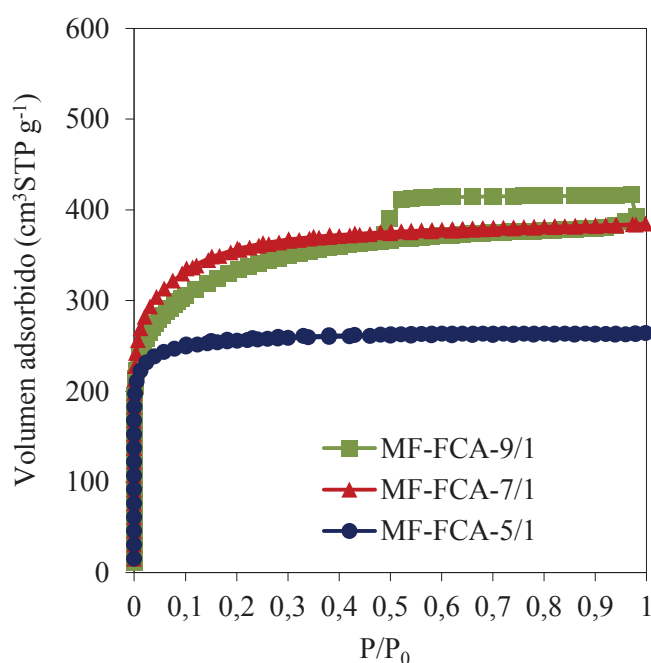


Figura 7.18. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K para las fibras MF-FCA.

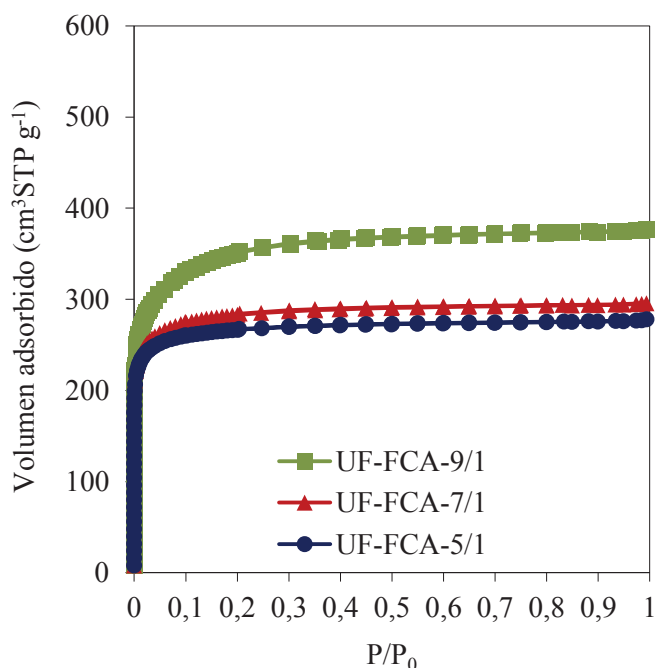


Figura 7.19. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para las fibras UF-FCA.

En la Tabla 7.10 se recogen los principales parámetros texturales obtenidos para las fibras MF-FCA y UF-FCA a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77K. Las muestras presentan altos valores de área superficial BET (entre 880 y 1240 m² g⁻¹), lo cual se relaciona con un alto desarrollo de microporosidad (volúmenes de microporos entre 0,38 y 0,47 cm³ g⁻¹). Para las fibras preparadas a partir de MF, se encuentra un máximo de S_{BET} y V₀ en la muestra MF-FCA-7/1, que disminuye al emplear una mayor concentración de KOH (9/1) debido al ensanchamiento de los microporos que da lugar a la formación de mesoporos (0,17 cm³ g⁻¹). Para las fibras preparadas a partir de UF, los valores máximos de área superficial BET y volumen de microporos se encontraron para la muestra activada con la mayor proporción de KOH (1222 m² g⁻¹ y 0,47 cm³ g⁻¹, respectivamente).

Tabla 7.10. Rendimientos de activación y principales parámetros texturales de las fibras MF-FCA y UF-FCA.

	Rendimiento (%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V₀ (cm ³ g ⁻¹)	V_{me} (cm ³ g ⁻¹)	L₀ (Å)
MF-FCA-5/1	77	881	0,41	0,38	0,03	7
MF-FCA-7/1	67	1240	0,60	0,47	0,12	10
MF-FCA-9/1	64	1179	0,61	0,42	0,17	11
UF-FCA-5/1	78	909	0,43	0,40	0,04	7
UF-FCA-7/1	71	969	0,46	0,41	0,05	8
UF-FCA-9/1	65	1222	0,58	0,47	0,11	10

S_{BET}, área superficial BET

V_p, volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/Po~0.99

V₀, volumen de microporos

V_{me}, volumen de mesoporos

L₀, tamaño medio de poro

En la Figuras 7.20 y 7.21 se muestra las distribuciones de tamaño de poros obtenidas para las fibras MF-FCA y UF-FCA a partir de los experimentos de adsorción de N₂ a 77 K. Todas las curvas presentan máximos a un tamaño de poro de 7 Å. Con el aumento en la proporción de KOH las distribuciones se ensanchan desplazándose hacia mayores tamaños de poro. Las fibras MF-FCA-9/1, que presentaron el mayor desarrollo de mesoporosidad (Tabla 7.11), muestran también un máximo relativo a tamaños de poro de 35 Å, probablemente debido a la destrucción de las paredes de microporos, que da lugar a la formación de mesoporos de ese tamaño.

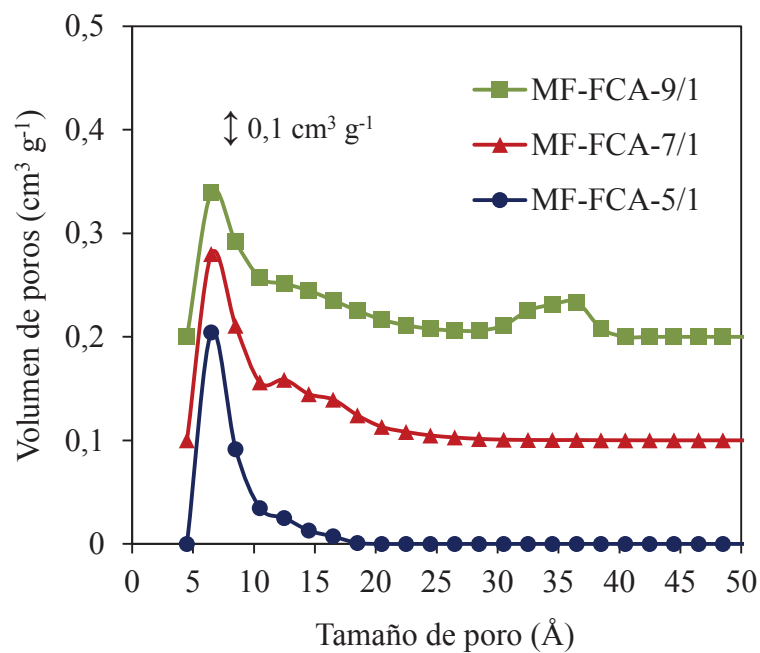


Figura 7.20 Distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras MF-FCA.

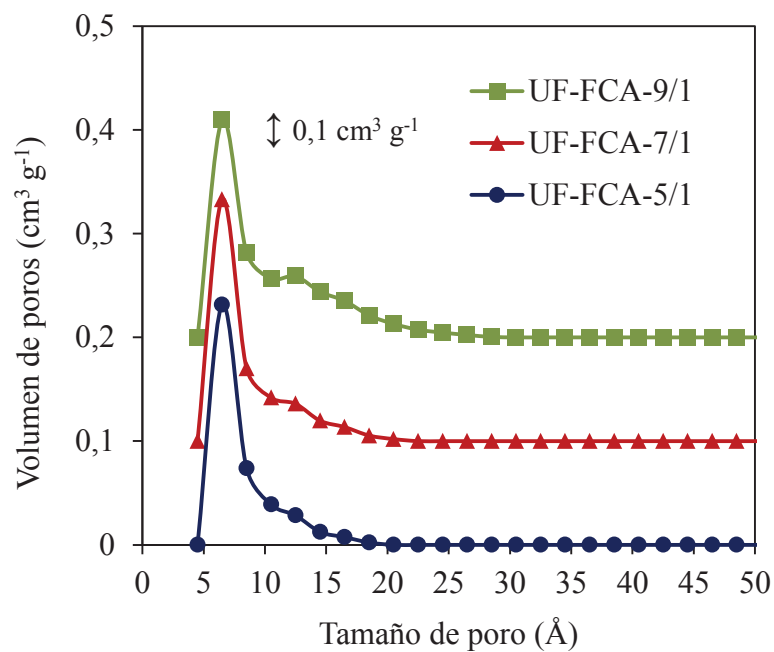


Figura 7.21. Distribuciones de tamaño de poros (QSDFT) para las fibras UF-FCA.

7.4. ESTUDIO DEL pH DE FIBRAS ACTIVADAS CON ALTO CONTENIDO EN NITRÓGENO PREPARADAS POR LAS DISTINTAS VIAS

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, el objetivo fundamental perseguido con el enriquecimiento en nitrógeno de las fibras activadas es el incremento de su alcalinidad. Para comprobar la efectividad de los distintos tratamientos se midió el pH de cada muestra, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Capítulo 3 de esta memoria.

Tabla 7.11. pH de las fibras nitrogenadas y no nitrogenadas.

Serie FCA-N	pH	Serie FE-N	pH	Series MF-FCA y UF-FCA	pH
K-7/1-700	6,1	ISO3-240	5,2	MF-FCA-5/1	8,2
FCA-N-600/2	7,9	FE-N-800/0,5	9,1	MF-FCA-7/1	8,4
FCA-N-700/1	8,2	FE-N-800/1	8,4	MF-FCA-9/1	8,3
				UF-FCA-5/1	8,9
				UF-FCA-7/1	9,2
				UF-FCA-9/1	9,0

El pH obtenido para las muestras no nitrogenadas K-7/1-700 e ISO3-240 es de 6,1 y 5,2, respectivamente (Tabla 7.11), mientras que todas las fibras enriquecidas en nitrógeno presentaron valores de pH entre 7,9 y 9,2. Cabe mencionar que las fibras de la serie FE-N exhibieron pH más básicos (8,4 y 9,1) que las fibras de la serie FCA-N (7,9 y 8,2), a pesar de que las primeras se prepararon a partir de un precursor con un pH más ácido. Las fibras activadas preparadas a partir de mezclas de brea y resinas mostraron valores de pH entre 8,2 y 9,2.

En la figura 7.22 se representan los valores de pH de las fibras nitrogenadas frente a su contenido en nitrógeno determinado por análisis elemental (nitrógeno total) y XPS (nitrógeno en superficie). El pH de las fibras no se correlaciona con ninguno de estos dos parámetros.

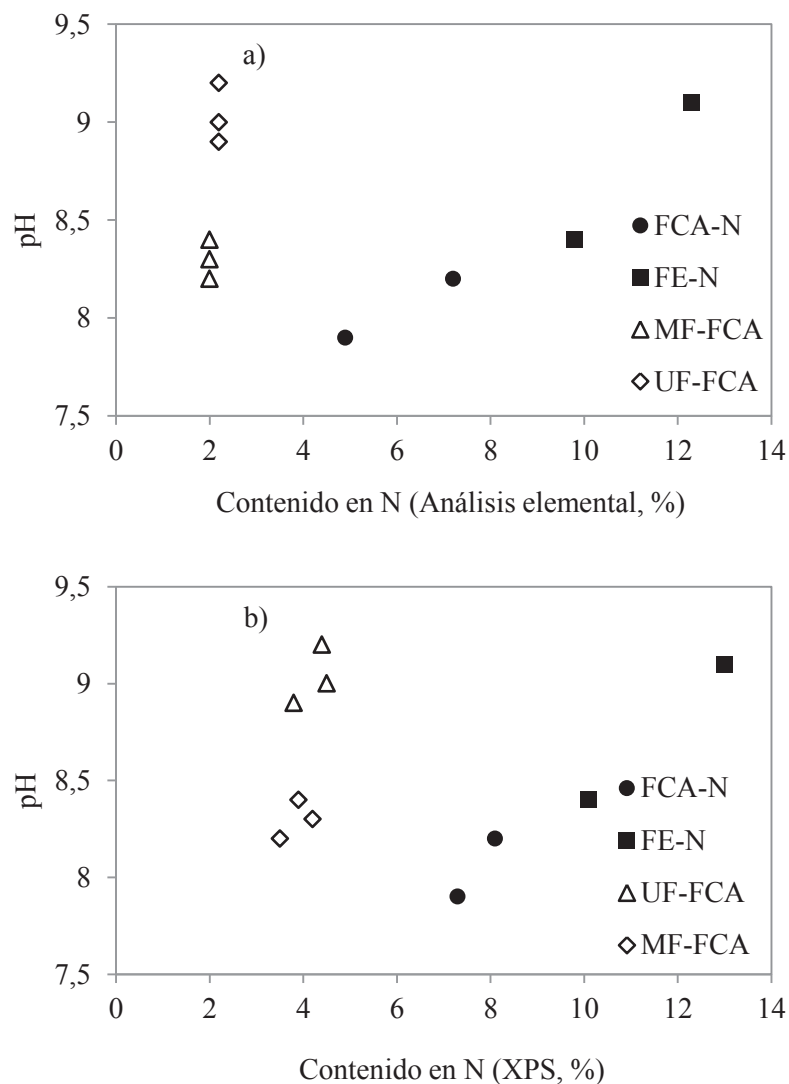


Figura 7.22. Variación del pH de las fibras activadas con el contenido en nitrógeno determinado por análisis elemental (a) y XPS (b).

Al representar el valor de pH respecto al contenido de cada grupo nitrogenado (determinados mediante XPS) se observa que, para todos los tipos de fibras enriquecidas en nitrógeno, el valor de pH aumenta proporcionalmente con el contenido en nitrógeno cuaternario. Estos resultados sugieren que la introducción de una mayor cantidad de nitrógeno en posiciones internas de los anillos aromáticos da lugar a un aumento en el pH de la superficie de las fibras. No obstante no se descarta que el resto de especies nitrogenadas influyeran, presumiblemente en menor medida, la alcalinidad de las fibras activadas.

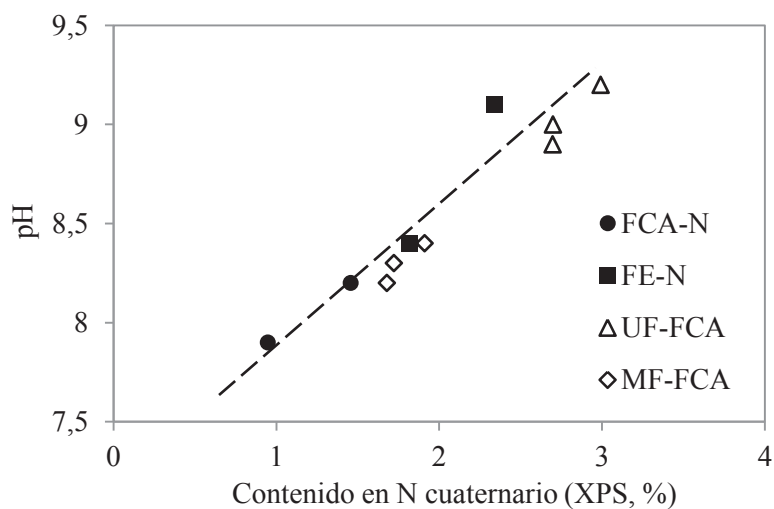


Figura 7.23. Variación del pH de las fibras activadas respecto a su contenido en nitrógeno cuaternario.

7.5. CONCLUSIONES

- ❖ El tratamiento con amoníaco de FCA microporosas da lugar a fibras activadas con un contenido en nitrógeno de hasta el 7,2 %, principalmente en forma de aminas. Estas fibras desarrollaron una porosidad adicional durante su amonización, alcanzando un mayor volumen de microporos sin apenas formación de mesoporosidad.
- ❖ La amonización directa de fibras estabilizadas permite realizar los procesos de carbonización y enriquecimientos en nitrógeno en un solo paso. Las fibras resultantes mostraron los mayores contenidos en nitrógeno (de hasta 12,3 %), incorporado en el material principalmente en forma de grupos amino y piridínicos. Estas fibras, exclusivamente microporosas, desarrollaron áreas superficiales BET de alrededor de los $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- ❖ Se obtuvieron FCA enriquecidas en nitrógeno mediante el dopado de una brea de aceite de antraceno de bajo punto de reblandecimiento con las resinas nitrogenadas

melamina-formaldehído y urea-formaldehído. Ambas mezclas se hilaron con altos rendimientos tras un filtrado previo. Su carbonización y activación dio lugar a FCA con un contenido en nitrógeno de ~2 %. En estas muestras el nitrógeno ocupa, preferentemente, posiciones dentro de los anillos aromáticos (nitrógeno cuaternario). Estas fibras presentaron áreas superficiales BET de entre 880 y 1240 m² g⁻¹, siendo principalmente microporosas.

- ❖ La introducción de nitrógeno mediante amonización y mediante mezcla de brea con resinas nitrogenada conduce a fibras activadas con una alta alcalinidad, alcanzando valores de pH de entre 7,9 y 9,2. El alto grado de alcalinidad de las fibras se atribuyó, principalmente, a la presencia de nitrógeno cuaternario en su superficie.

Capítulo 8

**FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS
PARA LA ADSORCIÓN DE CO₂**

Existen diversos procesos en los que se requiere la separación selectiva del CO₂ presente en mezclas gaseosas de distintas composiciones, como es el caso de la producción de energía limpia a partir de combustibles fósiles¹. Por otra parte, el CO₂ presente en el gas natural en bajas concentraciones (Figura 8.1) es responsable, junto con los compuestos de azufre, de problemas de corrosión en dispositivos y gaseoductos². En el biogás generado en los vertederos, el CO₂ puede alcanzar concentraciones de hasta un 50 %, por lo que para obtener biometano de elevada pureza es necesaria la separación del CO₂ de esta mezcla gaseosa^{3,4,5}.

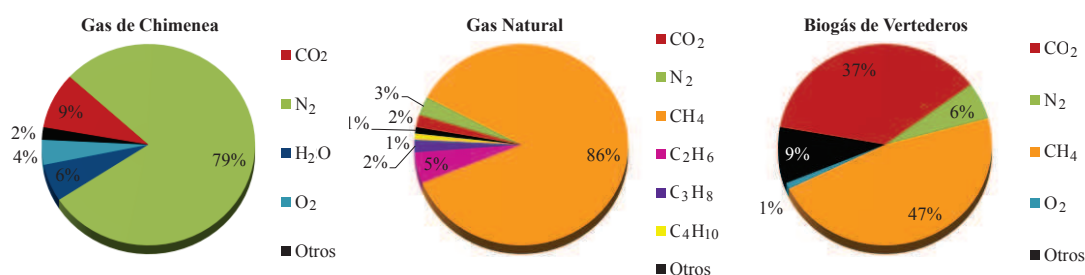


Figura 8.1. Composiciones aproximadas de los gases de chimenea, del gas natural y del biogás generado en vertederos.

En la actualidad, la estrategia más barata y más utilizada de separación de CO₂ en mezclas gaseosas consiste en la absorción química en aminas (monoetanolamina, trietanolamina, etc.). Sin embargo, esta tecnología requiere altos consumos de energía para la compresión de los gases y para la regeneración y el bombeo del absorbente ($\sim 4,11 \text{ MJ kg}^{-1}$ de CO₂)⁶, además de presentar importantes problemas de corrosión⁷. Por ello, en los últimos

¹ J. Adánez. *Captura y Almacenamiento de CO₂*. En: *Energía sin CO₂: Realidad o Utopía*. 1ª Ed. (Eds: R. Menéndez y R. Moliner) (2011).

² R.C. Palomino. Tesis Doctoral (2006).

³ R.P. Ribeiro, T.P.Sauer, F.V. Lopes, R.F. Moreira, C.A. Grande y A.E. Rodrigues. *Journal of Chemical and Engineering Data* **53**, 2311 (2008).

⁴ K.B. Lee y S. Sircar. *AIChE Journal* **54**, 2293 (2008).

⁵ *El Gas Natural*. Comisión Nacional de Energía (1999).

⁶ S. Chakravarti, A. Gupta y B. Hunek. *Advanced Technology for the Capture of Carbon Dioxide from Flue Gases*. 1st National Conference on Carbon Sequestration. Washington DC, EE.UU. (2001).

⁷ A. Sayari y Y. Belmabkhout. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 6312 (2010).

años se está invirtiendo un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos absorbentes que requieran un menor consumo energético¹.

Una de las posibles alternativas es la adsorción física en materiales porosos. Estos materiales deben cumplir una serie de requisitos, como exhibir una alta capacidad y selectividad de adsorción de CO₂, incluso en presencia de humedad, discriminando el CO₂ de otras especies con un tamaño molecular similar (N₂ y CH₄ principalmente). Con este fin se estudiaron múltiples materiales, como los carbones activados, las zeolitas, las sílices mesoporosas y los MOF's (del inglés *Metal Organic Frameworks*)^{8,9,10}.

Los carbones activados (CA) se consideran uno de los materiales más prometedores en la adsorción de CO₂ debido a su bajo coste, su hidrofobicidad y estabilidad química, su elevada área superficial y la facilidad para modificar su química superficial y su textura porosa^{11,12}. La adsorción de CO₂ en CA se aplica hoy en día en la purificación del gas natural¹³ a través de sistemas que se regeneran fácilmente mediante una reducción de la presión (*Pressure Swing Adsorption*) o un aumento de la temperatura (*Temperature Swing Adsorption*). En estos dispositivos, los CA particulados son sometidos a un alto desgaste en operación y presentan problemas de asentamiento y canaleo debido a un empaquetamiento no homogéneo de las partículas. Estos inconvenientes se resuelven con el empleo de adsorbentes monolíticos basados en fibra de carbono, los cuales ejercen una baja resistencia hidrodinámica durante el tratamiento de flujos de gases elevados^{14,15}. Además, estos materiales poseen un esqueleto carbonoso continuo, lo que confiere conductividad eléctrica al material permitiendo su rápida regeneración mediante la aplicación de un bajo voltaje (*Electrical Swing Adsorption*)¹⁶. Así, Burchell y Judkins describieron la preparación de un tamiz basado en fibra de carbono que mostró una mayor afinidad por el CO₂ en comparación

⁸ B.K. Na, K.K. Koo, H.M. Eum, H. Lee y H.K. Song. *Korean Journal of Chemical Engineering* **18**, 220 (2001).

⁹ S.R. Caskey, A.G. Wong-Foy y A.J. Matzger. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 10870 (2008).

¹⁰ S. Keskin, T.H. Van Heest y D.S. Sholl. *ChemSusChem* **3**, 879 (2010).

¹¹ H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, Oxford, Reino Unido (2006).

¹² R.C. Bansal, M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*, Boca Ratón, Florida, EE.UU. (2005).

¹³ McK. Barbara. *Solutions for the 21st century. Zero emissions Technology for Fossil Fuels*. IEA Working Party on Fossil Fuels. Paris (2002).

¹⁴ J.B. Donnet y R.C. Bansal. *Carbon Fiber (International Fiber Science and Technology)*. Marcel Dekker, New York (1990).

¹⁵ J.Alcañiz-Monge, D.Cazorla-Amorós y A.Linares-Solano, *Fibras de carbón: Preparación y Aplicaciones*, Universidad de Alicante (1998).

¹⁶ M. Gupta, I. Coyle y K. Thambimuthu. *CO₂ Capture Technologies and opportunities in Canada*. 1st Canadian and CC&S Technology Roadmap Workshop, Alberta, Canadá (2003).

con el CA granular, alcanzando capacidades de adsorción de hasta 2,3 mmol g⁻¹ (25 °C, 1 bar)^{17,18}.

En este capítulo se estudia la capacidad de adsorción de CO₂ en fibras de carbono activadas (FCA) cuya preparación se detalla en el Capítulo 5. Estas FCA presentan distintas porosidades, lo que permitirá determinar la textura porosa óptima para este fin. Es conocido que la adsorción de CO₂ en carbones activados puede ser mejorada mediante la incorporación de centros básicos en la matriz carbonosa^{19,20}. Por ello, las FCA enriquecidas en nitrógeno, cuya preparación se recoge en el Capítulo 7 de este trabajo, también serán objeto de este estudio con el fin de evaluar la influencia del nitrógeno introducido sobre su capacidad de adsorción de CO₂. La determinación de la capacidad de adsorción de CO₂ se realizó a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ obtenidas a distintas temperaturas así como mediante experimentos en termobalanza. Adicionalmente se llevaron a cabo estudios de selectividad de la adsorción de CO₂ frente a otros gases como en N₂ y el CH₄, así como de su posterior regeneración.

8.1. FIBRAS ACTIVADAS OBTENIDAS A PARTIR DE FIBRAS CARBONIZADAS Y DE FIBRAS ESTABILIZADAS SIN CARBONIZAR

Las fibras activadas preparadas mediante activación química de fibras carbonizadas (series K y Na) y fibras estabilizadas sin carbonizar (series EK y ENa) (Capítulo 5), se evaluaron como posibles adsorbentes de CO₂. Estas muestras presentaron distintas texturas porosas, de forma que su tamaño medio de poros cubre un amplio rango, desde los 6 Å hasta valores mayores de 17 Å (Tabla 8.1).

¹⁷ T.D. Burchell y R.R.Judkins. *Energy Conversion and Management* **37**, 947 (1996).

¹⁸ T.D. Burchell y R.R.Judkins. *Energy Conversion and Management* **38**, 99 (1997).

¹⁹ S. Choi, J.H. Drese y C.W. Jones. *ChemSusChem* **2**, 796 (2009).

²⁰ H.R. Yu, S. Cho, B.C. Bai, K.B. Yi y Y.S. Lee. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **10**, 278 (2012).

Tabla 8.1. Principales parámetros texturales de las fibras activadas (series K, Na, EK y ENa).

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{P} (cm ³ g ⁻¹)	V_{me} (cm ³ g ⁻¹)	V_0 (cm ³ g ⁻¹)	V_{n} (cm ³ g ⁻¹)	L_0 (Å)
K-5/1-700	1056	0,45	0,02	0,43	0,36	6
K-7/1-700	1294	0,60	0,04	0,56	0,40	7
K-9/1-700	1770	0,83	0,14	0,69	0,38	10
K-5/1-900	1162	0,60	0,15	0,45	0,32	9
K-7/1-900	1405	0,69	0,15	0,54	0,38	11
K-9/1-900	1960	0,89	0,19	0,70	0,26	15
Na-5/1-700	1191	0,56	0,07	0,49	0,32	13
Na-7/1-700	1291	0,62	0,12	0,50	0,36	15
Na-9/1-700	1425	0,77	0,29	0,48	0,28	16
Na-5/1-900	1349	0,70	0,21	0,49	0,30	14
Na-7/1-900	1738	0,94	0,35	0,59	0,31	17
Na-9/1-900	1528	0,81	0,37	0,44	0,28	-
EK-1/1-700	527	0,26	0,05	0,22	0,26	6
EK-2/1-700	1396	0,76	0,21	0,56	0,32	9
EK-3/1-700	1720	0,98	0,34	0,64	0,22	11
ENa-1/1-700	500	0,25	0,05	0,20	0,21	7
ENa-2/1-700	1419	0,68	0,07	0,61	0,26	8
ENa-3/1-700	1701	0,94	0,22	0,72	0,20	11

S_{BET} , área superficial BET

V_{p} , volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/Po~0,99

V_{me} , volumen de mesoporos

V_0 , volumen de microporos

V_{n} , volumen de microporos estrechos

L_0 , tamaño medio de poros

La composición química superficial de estas fibras activadas es similar (Tabla 8.2) con contenidos atómicos de oxígeno determinados mediante XPS entre un 5,3 y un 6,4 %. Más aún, mediante la desconvolución de los espectros de XPS de alta resolución en la región C1s se comprobó la presencia de grupos oxigenados de distinta naturaleza y en distintas proporciones, pero en concentraciones similares en todas las fibras (hidroxilos: 17,0-18,3 %, carbonilos: 5,8-7,2 %, carboxilos: 4,3-5,3 %, carbonatos: 2,1-2,5 %, abundancias expresadas

como porcentaje del área de cada curva de desconvolución con respecto al área de la curva C1s).

Tabla 8.2. Contenido en oxígeno y grupos superficiales oxigenados de las fibras activadas (series K, Na, EK y ENa) determinados mediante XPS.

	O (%)	C-C (%)	C-O (%)	C=O (%)	O=C-OH (%)	carbonato (%)
K-5/1-700	6,3	67,5	18,3	7,2	4,9	2,1
K-7/1-700	5,8	69,0	17,3	6,7	4,7	2,3
K-9/1-700	5,9	68,4	18,2	5,8	5,3	2,3
K-5/1-900	6,4	68,7	17,6	7	4,3	2,4
K-7/1-900	5,6	70,2	17,1	5,9	4,7	2,1
K-9/1-900	6,2	70,0	17,2	6	4,3	2,5
Na-5/1-700	5,3	69,9	17,5	5,8	4,5	2,3
Na-7/1-700	5,3	69,2	17,5	5,9	5,2	2,2
Na-9/1-700	6,2	68,1	17,5	7,2	4,9	2,3
Na-5/1-900	5,8	69,7	17,5	6,4	4,4	2
Na-7/1-900	5,4	68,4	17,5	6,9	4,7	2,5
Na-9/1-900	6,1	68,1	17,5	7	5,1	2,3
EK-1/1-700	6,0	68,7	17,5	6,4	5	2,4
EK-2/1-700	5,5	68,3	17,5	7,1	4,7	2,4
EK-3/1-700	5,9	68,2	17,5	6,8	5,2	2,3
ENa-1/1-700	5,8	69,0	17,5	6,4	4,8	2,3
ENa-2/1-700	5,6	69,5	17,5	6,2	4,7	2,1
ENa-3/1-700	5,9	68,7	17,5	6,9	4,5	2,4

La capacidad de adsorción de CO₂ para estas muestras se determinó a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ a 0, 25 y 50 °C. En la Tabla 8.3 se recogen los valores de adsorción, en mmol CO₂ g⁻¹, registrados a la presión de 1 bar (CO₂ ads. (ISOT)).

Tabla 8.3. Capacidades de adsorción de CO₂ en las fibras de las series K, Na, EK y ENa.

	CO ₂ ads. (ISOT) (mmol CO ₂ g ⁻¹)			CO ₂ ads. (TG) (mg CO ₂ g ⁻¹) ((mmol CO ₂ g ⁻¹))		k _{CO2} (s ⁻¹)	CO ₂ ads. (100s) (mg CO ₂ g ⁻¹) ((mmol CO ₂ g ⁻¹))	
	0 °C	25 °C	50 °C	25 °C				
K-5/1-700	5,1	3,2	1,9	136	(3,1)	0,0027	15	(0,3)
K-7/1-700	5,7	3,5	2,0	153	(3,5)	0,0025	15	(0,3)
K-9/1-700	5,2	3,2	1,9	137	(3,1)	0,0023	11	(0,3)
K-5/1-900	4,8	2,8	1,6	115	(2,6)	0,0025	11	(0,3)
K-7/1-900	5,0	3,0	1,8	118	(2,7)	0,0025	11	(0,3)
K-9/1-900	4,6	2,7	1,5	111	(2,5)	0,0023	10	(0,2)
Na-5/1-700	4,1	2,6	1,6	112	(2,3)	0,0025	11	(0,3)
Na-7/1-700	4,7	2,8	1,7	117	(2,7)	0,0024	11	(0,3)
Na-9/1-700	3,8	2,5	1,5	107	(2,4)	0,0021	9	(0,2)
Na-5/1-900	2,9	2,3	1,4	94	(2,1)	0,0024	9	(0,2)
Na-7/1-900	4,0	2,4	1,3	97	(2,2)	0,0022	9	(0,2)
Na-9/1-900	2,6	2,1	1,2	89	(2,0)	0,0020	8	(0,2)
EK-1/1-700	4,5	2,6	1,6	105	(2,3)	0,0027	11	(0,3)
EK-2/1-700	4,7	2,8	1,6	113	(2,6)	0,0025	11	(0,3)
EK-3/1-700	2,7	1,9	1,1	83	(1,9)	0,0024	8	(0,2)
ENa-1/1-700	2,6	1,8	1,1	79	(1,8)	0,0025	11	(0,2)
ENa-2/1-700	4,5	2,6	1,5	113	(2,3)	0,0024	9	(0,2)
ENa-3/1-700	2,3	1,6	1,0	66	(1,5)	0,0024	5	(0,1)

CO₂ ads. (ISOT), cantidad de CO₂ adsorbida, calculada a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ a 0, 25 y 50 °C, a la presión de 1 bar

CO₂ ads. (TG), cantidad de CO₂ adsorbida, determinada mediante análisis termogravimétrico a 25 °C. Los valores entre paréntesis resultan de su conversión a mmol CO₂ g⁻¹

k_{CO2}, constantes cinéticas de pseudo-primer orden para la adsorción de CO₂

CO₂ ads. (100s), cantidad de CO₂ adsorbida, determinada mediante análisis termogravimétrico a 25 °C a un tiempo de ensayo de 100 s. Los valores entre paréntesis resultan de su conversión a mmol CO₂ g⁻¹

De acuerdo con la termodinámica de fisisorción, la cantidad de CO₂ adsorbida disminuye para cada muestra con el aumento de la temperatura. Para las series K y Na (fibras carbonizadas y posteriormente activadas) se observó una mayor adsorción de CO₂ en las muestras activadas a 700 °C y con una proporción de agente activante/fibra de 7/1. En

concreto, la muestra K-7/1-700 alcanzó la mayor capacidad de adsorción para esta familia de muestras, con 3,5 mmol CO₂ g⁻¹ adsorbidos a 25 °C. Este valor de adsorción es considerablemente superior a los datos para otros tamices moleculares descritos en la bibliografía, basados en fibra de carbono^{21,22}, fibra de carbono tratada mediante CVD²³, fibra de carbono activada^{18,24} o fibra de carbono activada tratada con plasma²⁵ (< 2,7 mmol g⁻¹ a 25 °C en todos los casos) y mayor también que los de algunos tamices moleculares comerciales (Kureha Co., 1,7 mmol CO₂ g⁻¹ a 25 °C²²; Takeda 3A, ~1,8 mmol CO₂ g⁻¹ a 25 °C²¹).

Para las muestras de las series EK y ENa (fibras estabilizadas y posteriormente activadas), las mayores capacidades de adsorción se alcanzaron para proporciones de agente activante/fibra de 2/1, con valores de adsorción a 25 °C de 2,8 y 2,6 mmol CO₂ g⁻¹ para las muestras EK-2/1-700 y ENa-2/1-700, respectivamente.

Dado que las fibras activadas (series K, Na, EK y ENa) presentan químicas superficiales similares, las diferencias en sus capacidades de adsorción se deben principalmente a sus diferentes texturas porosas.

La capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras a 25 °C frente al volumen de microporos (V₀) y frente al volumen de microporos estrechos (V_n, volumen de poros con un tamaño < 7 Å), este último calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de la isoterma de adsorción de CO₂ a 0 °C, se ilustra en las Figuras 8.2a y b. Para el primero de los casos, la obtención de una nube de datos dispersa indica que no existe una clara relación entre ambos parámetros. En el segundo caso sí se observa una dependencia lineal, lo que demuestra que la capacidad de adsorción de CO₂ en las fibras activadas depende principalmente del volumen de microporos estrechos que éstas presentan.

²¹ E. Vilaplana-Ortego, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Microporous & Mesoporous Materials* **109**, 21 (2008).

²² M.A. de la Casa-Lillo, J. Alcañiz-Monge, E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **36**, 1353 (1998).

²³ M.A. de la Casa-Lillo, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **40**, 2489 (2002).

²⁴ J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrot, M.M.L.R. Carrot, A.M. Padre-Eterno, J.A. Menéndez, A. Domínguez y A.L. Ortiz. *Carbon* **44**, 1158 (2006).

²⁵ T. Orfanoudaki, G. Skodras, I. Dolios y G.P. Sakellariopoulos. *Fuel* **82**, 2045 (2003).

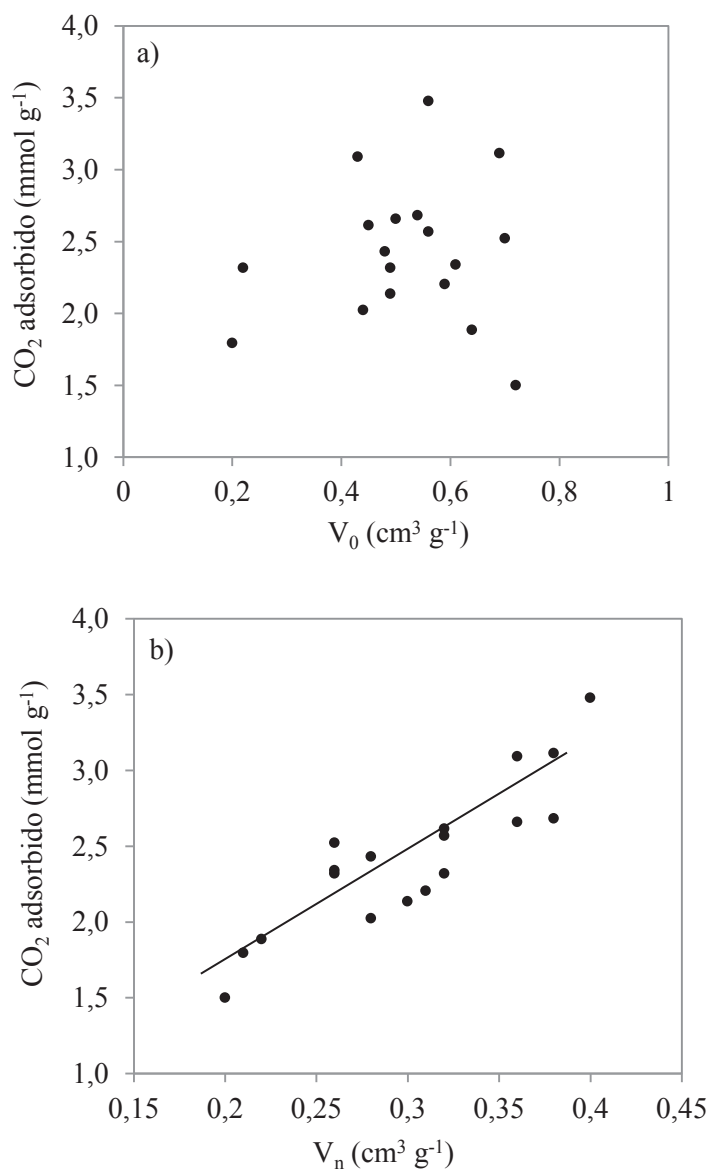


Figura 8.2. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C frente al volumen de microporos V₀ (a) y al volumen de microporos estrechos V_n (b) para las fibras de carbono activadas (series K, Na, EK y ENa).

La adsorción de CO₂ a 25 °C se determinó también mediante análisis termogravimétrico (Figuras 8.3 y 8.4), según se describe en el Capítulo 3. Los valores de adsorción en el equilibrio determinados por termogravimetría fueron equivalentes a los determinados a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ a la misma temperatura (Tabla 8.3).

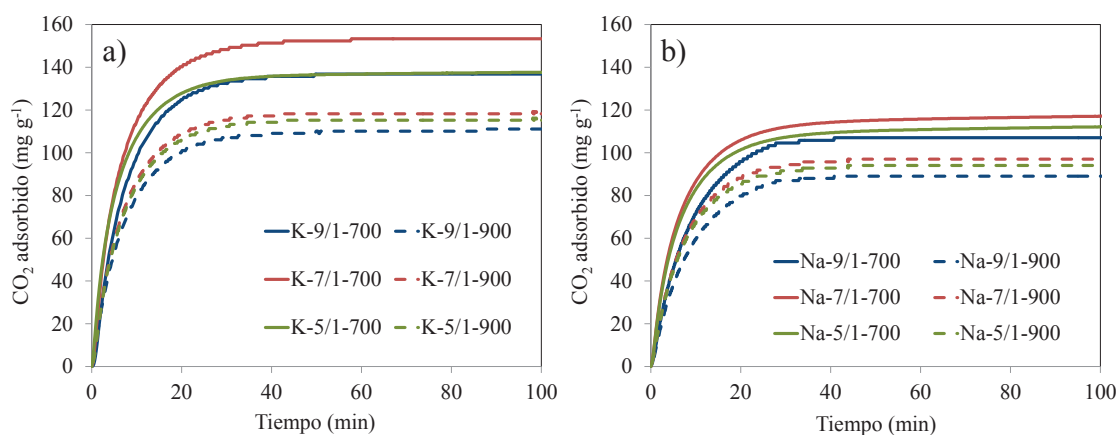


Figura 8.3. Cinéticas de adsorción de CO₂ en termobalanza a 25 °C para las fibras de las series K (a) y Na (b).

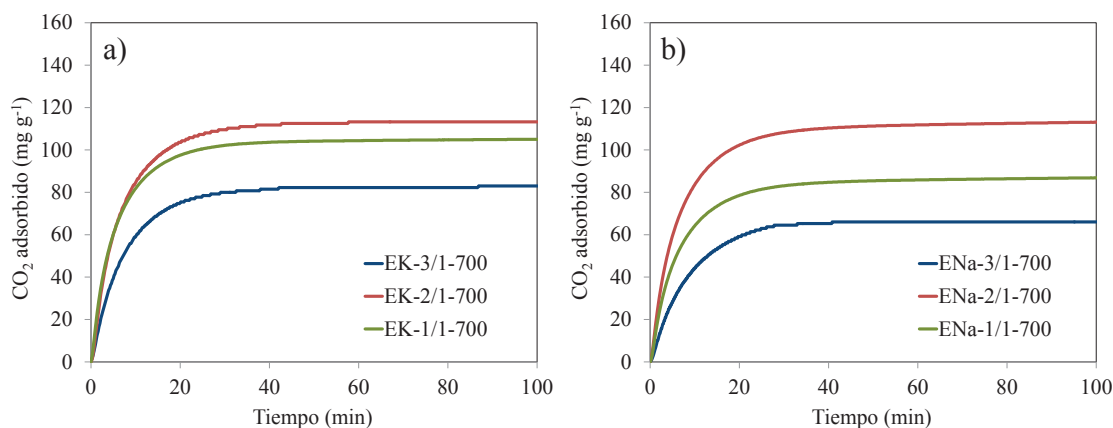


Figura 8.4. Cinéticas de adsorción de CO₂ en termobalanza a 25 °C para las fibras de las series EK (a) y ENa (b).

El análisis termogravimétrico permitió llevar a cabo el estudio de la cinética de adsorción de CO₂ en las fibras. Si bien es verdad que la velocidad de adsorción puede depender también de algunos parámetros de operación como pueden ser la configuración de la termobalanza o el flujo de CO₂ empleado, el estudio de todas las muestras bajo las mismas

condiciones experimentales (tipo de termobalanza, flujo de CO₂, etc.) permite realizar un estudio comparativo de las mismas.

El modelo cinético de transferencia de materia LDF (*Linear Driving Force*), es el más apropiado para describir las cinéticas de adsorción de gases (puros o mezclas) en fibras de carbono activadas^{24,26}. Las constantes cinéticas de pseudo primer orden (k_{CO_2}) al que se ajusta el modelo tras aplicarlo sobre los datos de adsorción recogidos durante los primeros 5 min de ensayo se resumen en la Tabla 8.3. Los valores obtenidos para todas las muestras están comprendidos entre 0,0020 y 0,0027 s⁻¹, siendo éstos comparables a los de algunos tamices moleculares comerciales o modificaciones de los mismos^{27,28}.

Resulta de interés estudiar la capacidad de adsorción de CO₂ en las fibras durante los primeros minutos, ya que los equipos de adsorción cíclica comerciales TSA (*Temperature Swing Adsorption*), PSA (*Pressure Swuing Adsorption*) ó ESA (*Electrical Swuing Adsorption*) operan a tiempos cortos de ciclo. Las fibras de las series K, Na, EK y ENa muestran unas modestas capacidades de adsorción de CO₂ a los 100 s, siendo esta adsorción en todos los casos $\leq 0,3$ mmol CO₂ g⁻¹ a 25 °C (CO₂ ads. (100s), Tabla 8.3), por lo que no resultan adecuadas para este tipo de dispositivos.

8.2. FIBRAS ACTIVADAS ENRIQUECIDAS EN NITRÓGENO

Si bien las fibras activadas presentaron altas capacidades de adsorción, derivadas de su alto volumen de microporos estrechos, sus cinéticas de adsorción resultaron modestas. Una forma de mejorar el comportamiento de estos materiales respecto a la adsorción de un gas ácido como el CO₂ es el incremento de su basicidad superficial¹⁹.

En el Capítulo 7 de este trabajo se describió la preparación de fibras activadas de elevada área superficial (800-1800 m² g⁻¹) con un alto contenido en microporos y una alta

²⁶ S. Sircar y J.R. Hufton. *Adsorption* **6**, 137 (2000).

²⁷ C.R. Reid y K.M. Thomas. *Langmuir* **15**, 3206 (1999).

²⁸ I. Prasetyo y D.D. Do. *Carbon* **37**, 1909 (1999).

basicidad, mediante amonización de fibras de carbono activadas (serie FCA-N) y fibras estabilizadas (serie FE-N), así como mediante la preparación de FCA a partir de una breá aditivada con resinas nitrogenadas (series MF-FCA y UF-FCA). En la Tabla 8.4 se resumen las propiedades superficiales más significativas de estas fibras.

Tabla 8.4. Características superficiales de las fibras activadas enriquecidas en nitrógeno (series FCA-N, FE-N, MF-FCA y UF-FCA).

	N (XPS) (%)	pH	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _n (cm ³ g ⁻¹)	L ₀ (Å)
FCA-N-600/2	7,3	7,9	1804	0,77	0,69	0,36	11
FCA-N-700/1	8,1	8,2	1789	0,77	0,68	0,35	13
FE-N-800/0,5	13,0	9,1	744	0,30	0,30	0,26	8
FE-N-800/1	10,1	8,4	805	0,33	0,33	0,30	9
MF-FCA-5/1	3,5	8,2	881	0,41	0,38	0,30	7
MF-FCA-7/1	3,9	8,4	1240	0,60	0,47	0,34	10
MF-FCA-9/1	4,2	8,3	1179	0,61	0,42	0,27	11
UF-FCA-5/1	3,8	8,9	909	0,43	0,40	0,34	7
UF-FCA-7/1	4,4	9,2	969	0,46	0,41	0,29	8
UF-FCA-9/1	4,5	9,0	1222	0,58	0,47	0,27	10

N (XPS), contenido en nitrógeno, determinado mediante XPS

S_{BET}, área superficial BET

V_p, volumen total de poros calculado a partir de la adsorción de N₂ a P/Po~0,99

V₀, volumen de microporos

V_n, volumen de microporos estrechos

L₀, tamaño medio de poros

Las capacidades de adsorción de CO₂ para estas muestras, determinadas a partir de los datos de las isotermas de adsorción de CO₂ a 0, 25 y 50 °C, se recogen en la Tabla 8.5 (CO₂ ads.(ISOT)).

Tabla 8.5. Capacidades de adsorción de CO₂ en las fibras de las series FCA-N, FE-N, MF-FCA y UF-FCA.

	CO ₂ ads. (ISOT) (mmol CO ₂ g ⁻¹)			CO ₂ ads. (TG) (mg CO ₂ g ⁻¹) ((mmol CO ₂ g ⁻¹))	k _{CO₂} (s ⁻¹)	CO ₂ ads. (100s) (mg CO ₂ g ⁻¹) ((mmol CO ₂ g ⁻¹))
	0 °C	25 °C	50 °C	25 °C		
FCA-N-600/2	4,9	3,1	1,8	129 (2,9)	0,0039	54 (1,2)
FCA-N-700/1	4,9	3,0	1,8	125 (2,8)	0,0038	52 (1,2)
FE-N-800/0,5	4,1	2,4	1,3	94 (2,1)	0,0042	40 (0,9)
FE-N-800/1	4,7	2,7	1,5	110 (2,5)	0,0042	46 (1,0)
MF-FCA-5/1	4,3	2,9	1,6	122 (2,8)	0,0044	53 (1,2)
MF-FCA-7/1	4,4	3,1	1,6	134 (3,0)	0,0041	59 (1,3)
MF-FCA-9/1	4,1	2,6	1,5	109 (2,5)	0,0040	48 (1,1)
UF-FCA-5/1	4,7	3,4	1,8	151 (3,4)	0,0044	67 (1,5)
UF-FCA-7/1	4,4	2,7	1,6	114 (2,6)	0,0043	50 (1,1)
UF-FCA-9/1	4,1	2,6	1,5	110 (2,5)	0,0041	48 (1,1)

CO₂ ads. (ISOT), cantidad de CO₂ adsorbida, calculada a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0, 25 y 50 °C, a la presión de 1 bar

CO₂ ads. (TG), cantidad de CO₂ adsorbida, determinada mediante análisis termogravimétrico a 25 °C. Los valores entre paréntesis resultan de su conversión a mmol CO₂ g⁻¹

k_{CO₂}, constantes cinéticas de pseudo-primero orden para la adsorción de CO₂

CO₂ ads. (100s), cantidad de CO₂ adsorbida, determinada mediante análisis termogravimétrico a 25 °C a un tiempo de ensayo de 100 s. Los valores entre paréntesis resultan de su conversión a mmol CO₂ g⁻¹

Para estas muestras enriquecidas en nitrógeno, se obtuvieron capacidades de adsorción de CO₂ a 25 °C de entre 2,4 y 3,4 mmol CO₂ g⁻¹. Al igual que para las fibras no nitrogenadas, la capacidad de adsorción de estas fibras muestran una dependencia lineal con el volumen de microporos estrechos (Figura 8.5).

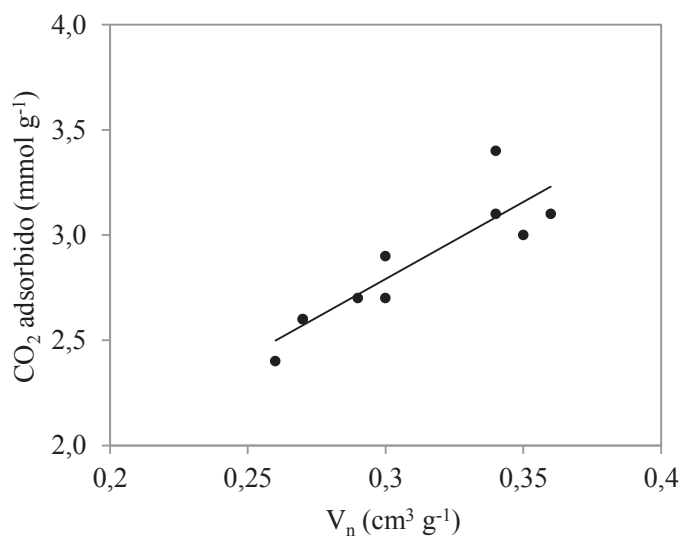


Figura 8.5. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C frente al volumen de microporos estrechos V_n para las fibras activadas nitrogenadas (series FCA-N, FE-N, MF-FCA y UF-FCA).

Cabe destacar que un mayor contenido en nitrógeno no parece favorecer la adsorción de CO₂ (Figura 8.6). Así, las fibras FCA-N-700/1 (8,1 % N y V₀ = 0,68 cm³ g⁻¹) adsorben 3,0 mmol CO₂ g⁻¹, mientras que la muestra UF-FCA-5/1, con un contenido menor en nitrógeno (3,8 %) y un menor volumen de microporos (0,40 cm³ g⁻¹), exhibe la mayor capacidad de adsorción obtenida de entre todas las muestras nitrogenadas (3,4 mmol CO₂ g⁻¹). Sin embargo, cuando se compara la capacidad de adsorción por volumen de microporos estrechos de estas fibras enriquecidas en nitrógeno con los obtenidos para las fibras sin nitrógeno superficial (series K, Na, EK y ENa, ver apartado 8.1) se observa que para un mismo volumen de microporos estrechos la capacidad de adsorción es mayor en las fibras nitrogenadas, lo que pone de manifiesto cierto favorecimiento de la capacidad de adsorción de CO₂ en las fibras nitrogenadas (Figura 8.7).

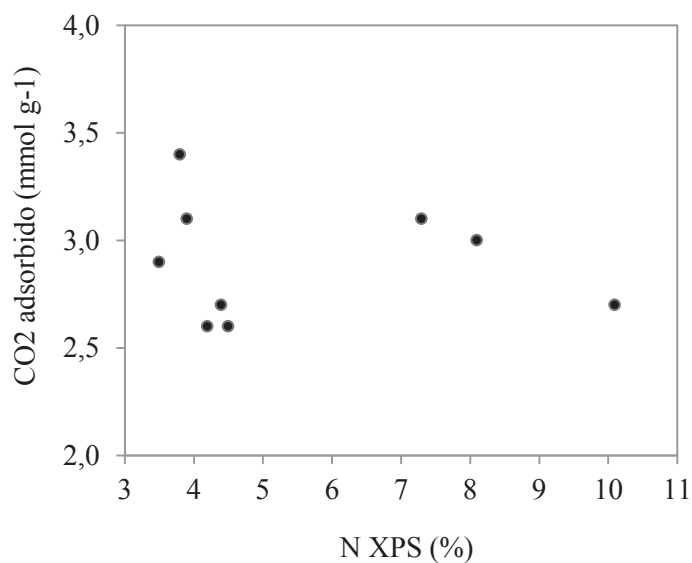


Figura 8.6. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C frente al contenido en N determinado por XPS para las fibras activadas nitrogenadas (series FCA-N, FE-N, MF-FCA y UF-FCA).

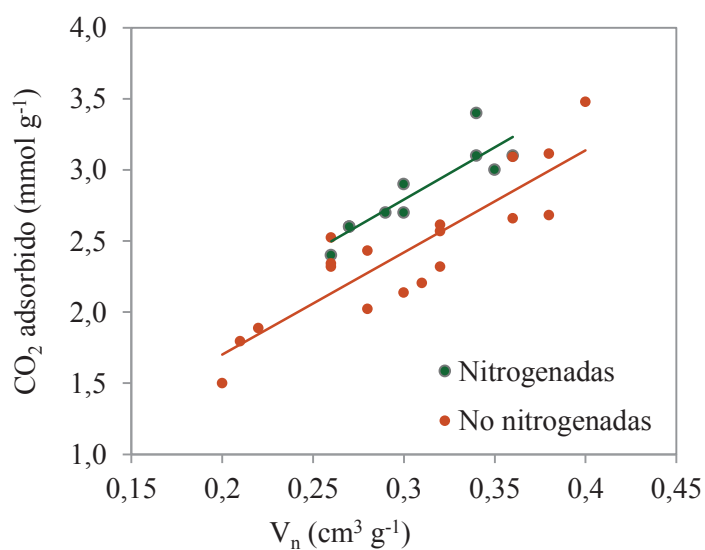


Figura 8.7. CO₂ adsorbido a 25 °C frente al volumen de microporos estrechos para las fibras no nitrogenadas (series K, Na, EK y ENa) y nitrogenadas (series FCA-N, FE-N, MF y UF).

La cinética de adsorción de CO₂ en las fibras nitrogenadas se evaluó mediante análisis termogravimétrico (Figuras 8.8 y 8.9). Nuevamente se observa que la adsorción en el equilibrio determinada por termogravimetría se corresponde con la determinada a partir de las isothermas de adsorción a la misma temperatura.

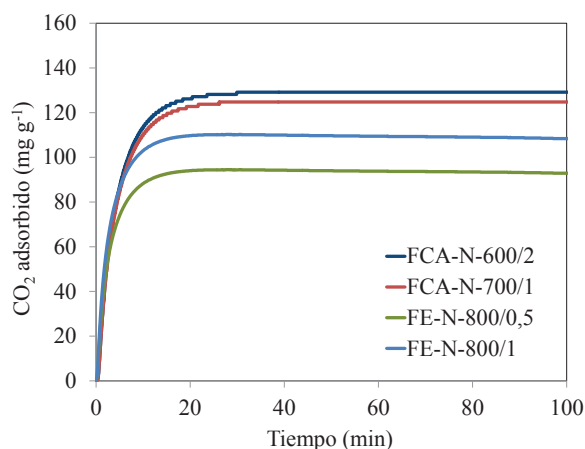


Figura 8.8. Cinéticas de adsorción de CO₂ en termobalanza a 25 °C para las series FCA-N y FE-N.

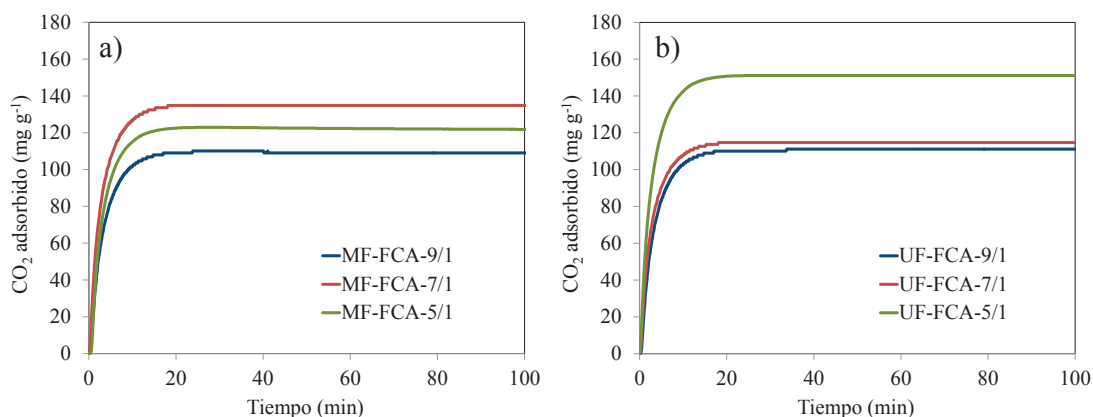


Figura 8.9. Cinéticas de adsorción de CO₂ en termobalanza a 25 °C para las series (a) MF-FCA y (b) UF-FCA.

En la Tabla 8.5 se recogen los valores de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden obtenidos tras aplicar el modelo LDF sobre los datos de adsorción recogidos durante los primeros 5 min de ensayo. Estos valores, comprendidos entre 0,0038 y 0,0044 s⁻¹, fueron significativamente superiores a los obtenidos para las fibras no nitrogenadas. Este aumento en la velocidad de adsorción se relacionó con una mayor basicidad en las fibras enriquecidas en nitrógeno (Figura 8.10) con respecto a las fibras no nitrogenadas a partir de las cuales fueron preparadas (fibras K-7/1-700 y FE-240). Esto sugiere que, si bien la presencia de nitrógeno no aporta una sustancial mejora a la capacidad de adsorción de CO₂ como se vio anteriormente, sí aporta un efecto positivo sobre la cinética del proceso.

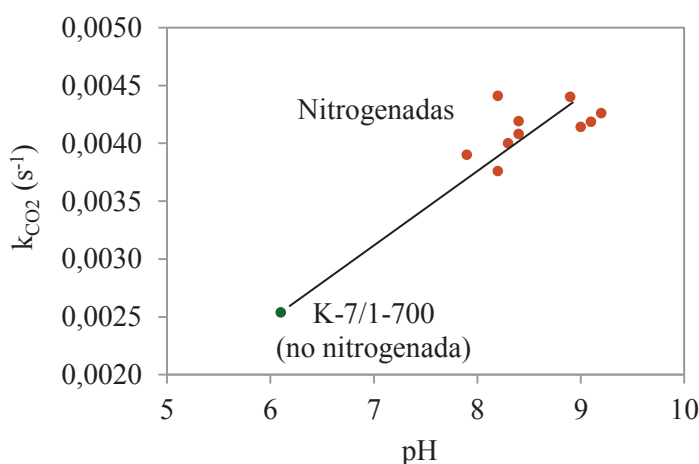


Figura 8.10. Evolución de la constante cinética k_{CO_2} con el pH en fibras no nitrogenadas K-7/1-700 y las fibras activadas nitrogenadas (series FCA-N, FE-N, MF y UF).

La adsorción en fibras nitrogenadas a tan sólo 100 s es de hasta 1,5 mmol CO₂ g⁻¹ (66 mg g⁻¹, fibras UF-FCA-5/1) (Tabla 8.5), siendo este valor superior a los que presentan algunos tamices moleculares comerciales (Kureha Co., ~1,2 mmol CO₂ g⁻¹ a 100 s²²; Takeda 3A, ~1,3 mmol CO₂ g⁻¹ a 100s²¹). Estos altos valores de adsorción de CO₂ a tiempos cortos (100 s) permiten el uso de estas fibras como adsorbente en los equipos de adsorción cíclica comerciales (TSA, PSA, ESA) que operan a tiempos cortos de ciclo.

8.3. SELECTIVIDAD DE LAS FIBRAS

Un buen adsorbente de CO₂ no sólo debe tener altas capacidades de adsorción de este gas, sino que también ha de ser capaz de adsorberlo selectivamente en una mezcla de gases. En concreto, resulta interesante estudiar la selectividad frente a N₂ y CH₄, especies predominantes en los gases de chimenea, gas natural y biogás^{4,5}.

La selectividad de las fibras en la adsorción de CO₂ frente a dichos gases se estudió mediante experimentos de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ en termobalanza. Para ello, se seleccionaron aquellas fibras no nitrogenadas (K-7/1-700) y nitrogenadas (UF-FCA-5/1) que presentaron, para cada una de las familias de muestras, la mayor capacidad de adsorción de CO₂ (3,5 mmol CO₂ g⁻¹ y 3,4 mmol CO₂ g⁻¹ para K-7/1-700 y UF-FCA-5/1,

respectivamente). En las Figuras 8.11 y 8.12 puede observarse una adsorción preferencial del CO₂ frente al N₂ y al CH₄ en ambos tipos de fibra.

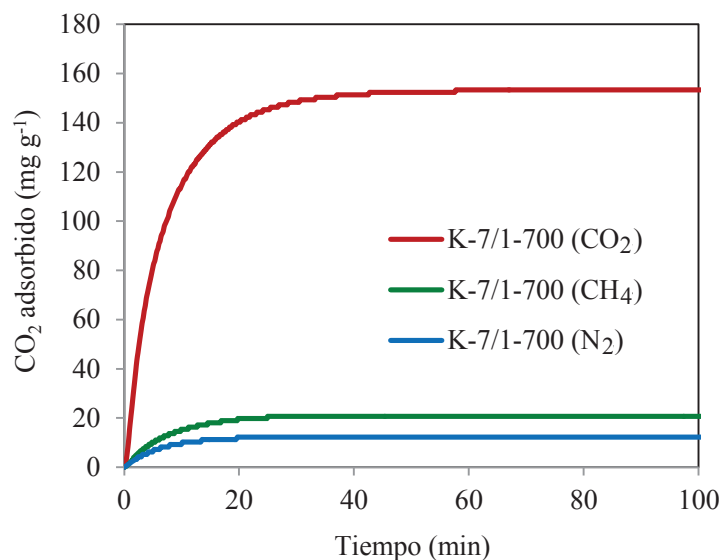


Figura 8.11. Cinéticas de adsorción de CO₂, CH₄ y N₂ a 25 °C para las fibras K-7/1-700.

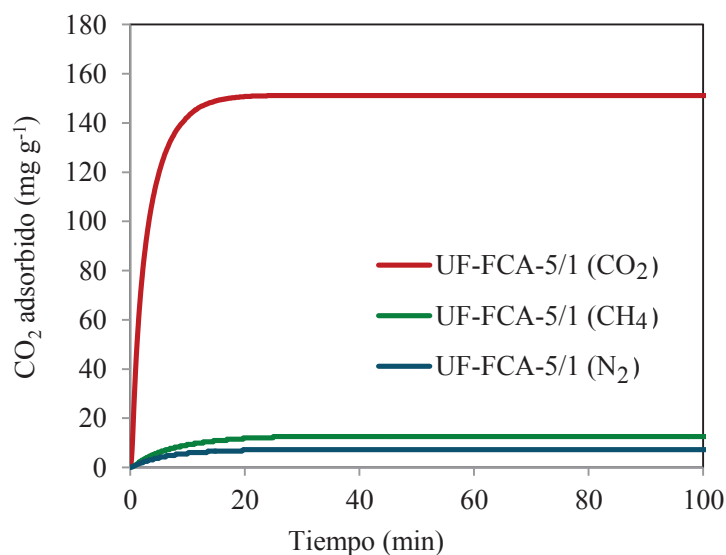


Figura 8.12. Cinéticas de adsorción de CO₂, CH₄ y N₂ a 25 °C para las fibras UF-FCA-5/1.

En la Tabla 8.6 se recogen los valores de selectividad frente a la adsorción de N₂ y CH₄, calculados en el equilibrio y a los 100 s (Capítulo 3) y expresados como relación molar.

Las fibras K-7/1-700 alcanzan selectividades en el equilibrio (α) de 8 y 2,7, respectivamente, valores que se consideran adecuados para su empleo en la adsorción selectiva de CO₂ en este tipo de mezclas²⁹. Las fibras UF-FCA-5/1 muestran una mayor afinidad por el CO₂, alcanzando valores de $\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]$ y $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]$ de 12,9 y de 4,2, respectivamente.

Tabla 8.6. Valores de selectividad para la adsorción de CO₂ en el equilibrio y a los 100 s.

	Selectividad en el equilibrio		Selectividad a los 100 s	
	$\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]$	$\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]$	$\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]_{100\text{s}}$	$\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]_{100\text{s}}$
K-7/1-700	8,0	2,7	7,8	3,2
UF-FCA-5/1	12,9	4,2	27,5	9,4

$\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]$, selectividad frente a la adsorción de N₂
 $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]$, selectividad frente a la adsorción de CH₄

Los valores de selectividad calculados para K-7/1-700 a tiempos cortos de adsorción (100s) no mostraron grandes cambios con respecto a los obtenidos en el equilibrio. Sin embargo, los valores de selectividad calculados para UF-5/1-700 a los 100 s muestran un acusado aumento con respecto a los valores obtenidos en el equilibrio, alcanzando valores de $\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]_{100\text{s}}$ de 27,5 y $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]_{100\text{s}}$ de 9,4, lo cual resulta beneficioso en el caso de su empleo en sistemas que operen a tiempos cortos de adsorción.

La aplicación del modelo cinético de transferencia de materia LDF para cada uno de los gases estudiados con las muestras K-7/1-700 y UF-FCA-5/1 se muestra en las Figuras 8.13 y 8.14, respectivamente.

²⁹ X. Peng , Xu. Cheng y D. Cao. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 11259 (2011).

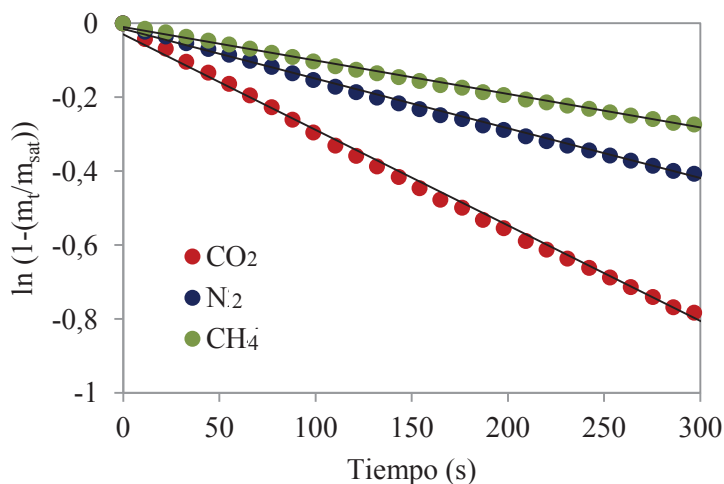


Figura 8.13. Variación de $\ln(1-(m_t/m_{sat}))$ con el tiempo de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ en las fibras K-7/1-700.

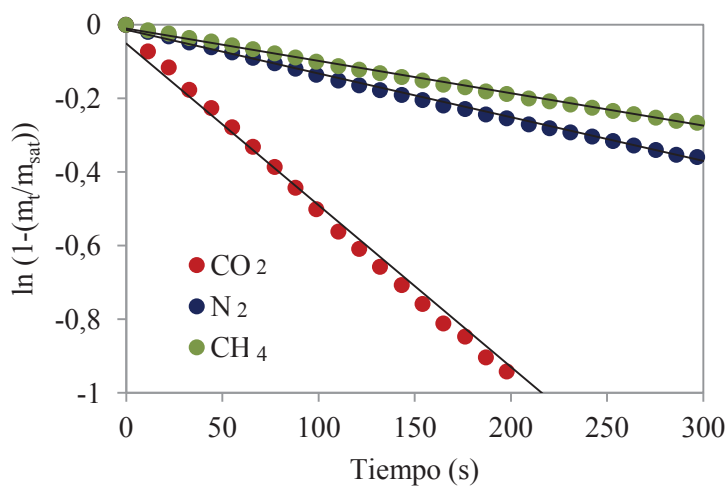


Figura 8.14. Variación de $\ln(1-(m_t/m_{sat}))$ con el tiempo de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ en las fibras UF-FCA-5/1.

Para la muestra K-7/1-700, la velocidad de adsorción de CO₂ (0,0026 s⁻¹) es mayor que la del N₂ y la del CH₄ (0,0013 y 0,0009 s⁻¹, respectivamente) (Tabla 8.6), lo cual está de acuerdo con sus menor diámetro cinético (0,33, 0,36 y 0,38 nm para las moléculas de CO₂, N₂ y CH₄, respectivamente). Como se mencionó anteriormente, la muestra UF-FCA-5/1 adsorbe el CO₂ a una velocidad significativamente mayor (0,0044 s⁻¹) debido a su mayor basicidad (Figura 8.10). Sin embargo, las velocidades de adsorción de N₂ y CH₄ para estas

fibras son semejantes a las de las fibras K-7/1-700 (Tabla 8.7). Esta adsorción preferente de CO₂ frente a los otros gases tiene como consecuencia el incremento del valor de selectividad obtenido anteriormente a tiempos cortos (100 s).

Tabla 8.7. Constantes cinéticas de adsorción de pseudo-primer orden.

	k_{CO_2} (s ⁻¹)	k_{N_2} (s ⁻¹)	k_{CH_4} (s ⁻¹)
K-7/1-700	0,0026	0,0013	0,0009
UF-FCA-5/1	0,0044	0,0012	0,0009

k_{CO_2} , constante cinética de adsorción de CO₂

k_{N_2} , constante cinética de adsorción de N₂

k_{CH_4} , constante cinética de adsorción de CH₄

8.4. REGENERABILIDAD DE LAS FIBRAS

Un requisito importante que deben cumplir los materiales empleados como adsorbentes de CO₂ es el de su regeneración, que ha de ser rápida y sencilla y que permita que el adsorbente sea utilizado durante múltiples ciclos. Esto es de especial relevancia en los materiales con un alto contenido en nitrógeno debido a su facilidad para establecer interacciones poco reversibles con el CO₂, lo cual hace más difícil e inestable su regeneración³⁰.

El estudio de regenerabilidad se llevó a cabo con las fibras K-7/1-700 y UF-FCA-5/1 por ser éstas las que tienen mayor capacidad de adsorción de CO₂ dentro de las familias de fibras no nitrogenadas y nitrogenadas, respectivamente. Este estudio se llevó a cabo mediante la aplicación de 6 ciclos sucesivos de adsorción y desorción en termobalanza. Los resultados de estos ensayos se recogen en las Figuras 8.15 y 8.16. Para ambas fibras la totalidad del CO₂ previamente adsorbido se desorbe pocos minutos después de cambiar el

³⁰ A. Wahby, J.M Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Alvero y F. Rodríguez-Reinoso. *ChemSusChem* **3**, 974 (2010).

flujo de CO₂ por el flujo de He. Al aumentar el número de ciclos no se observa en ningún caso diferencias en la capacidad máxima de adsorción ni en las cinéticas de adsorción/desorción. Esto pone de manifiesto una total reversibilidad de las interacciones entre la superficie de las fibras y las moléculas de CO₂, lo que permite el empleo de estos materiales durante un número elevado de ciclos sin detrimento de sus propiedades de adsorción.

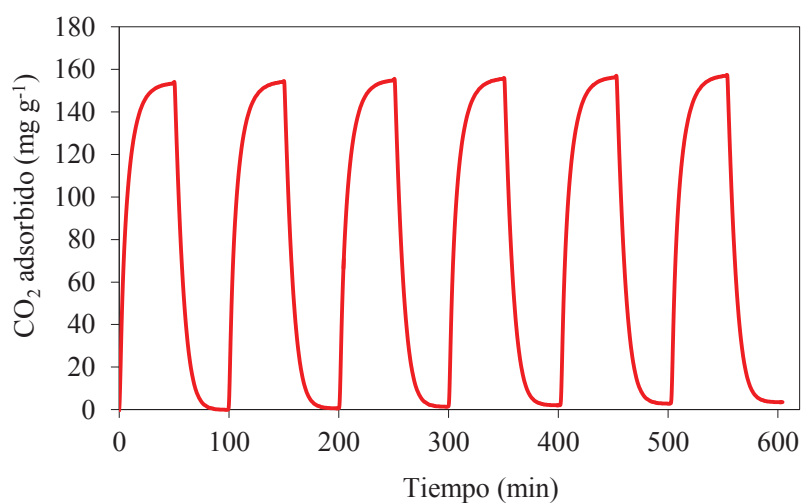


Figura 8.15. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ para las fibras K-7/1-700 a 25 °C.

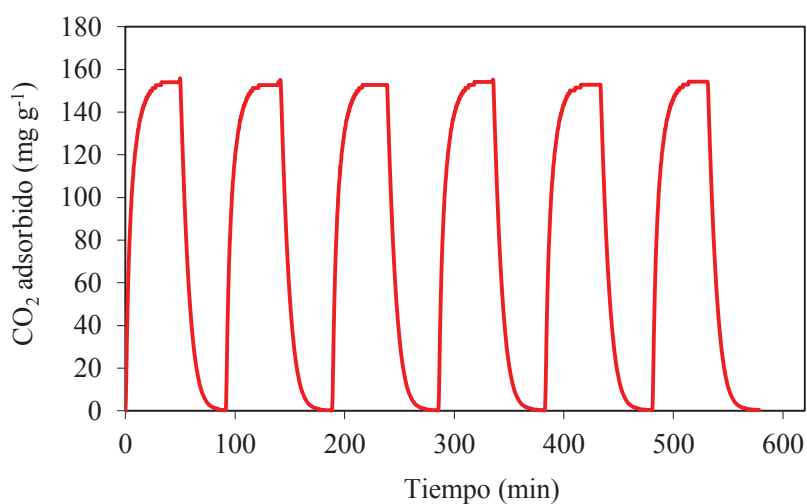


Figura 8.16. Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ para las fibras UF-FCA-5/1 a 25 °C.

8.5. CONCLUSIONES

- ❖ La capacidad de adsorción de CO₂ en las fibras de carbono activadas (obtenidas por activación de fibras carbonizadas y fibras estabilizadas sin carbonizar) está relacionada directamente con su volumen de microporos estrechos (tamaño de poro <7 Å). Las FCA provenientes de fibras carbonizadas presentan valores de adsorción mayores que las provenientes de fibras estabilizadas sin carbonizar, siendo en ambos casos comparables o superiores a los de otros tamices moleculares basados en fibra de carbono descritos en la literatura y a los de algunos tamices moleculares comerciales. Los mayores valores de adsorción de CO₂ se registraron para la muestra K-7/1-700, con una adsorción a temperatura ambiente de 3,5 mmol CO₂ g⁻¹.
- ❖ Las fibras activadas enriquecidas en nitrógeno muestran valores de adsorción de CO₂ similares a los de las fibras no nitrogenadas y de manera análoga a éstas, su capacidad de adsorción se relaciona con el volumen de microporos estrechos que presentan. Las fibras nitrogenadas con mayor capacidad de adsorción de CO₂ (UF-FCA-5/1) adsorben 3,4 mmol CO₂ g⁻¹ a temperatura ambiente.
- ❖ El aumento de la basicidad en las fibras nitrogenadas respecto a las no nitrogenadas produce un importante aumento en la velocidad de adsorción de CO₂. Las fibras con una mayor basicidad exhiben altas capacidades de adsorción a tiempos cortos, alcanzando los 1,5 mmol CO₂ g⁻¹ a los 100 s.
- ❖ Las fibras nitrogenadas y no nitrogenadas muestran una alta capacidad de adsorción selectiva de CO₂ frente al N₂ y al CH₄. Las fibras no nitrogenadas K-7/1-700 rinden valores de selectividad en el equilibrio de $\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]= 8$ y $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]=2,7$, los cuales son similares a los obtenidos a tiempos cortos de adsorción. Las fibras nitrogenadas UF-FCA-5/1 presentan mayores valores de

selectividad en el equilibrio ($\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]= 12,9$, $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]=4,2$) que las anteriores. Además, estos valores aumentan significativamente a tiempos cortos de adsorción ($\alpha[\text{CO}_2/\text{N}_2]_{100\text{s}}= 27,5$ y $\alpha[\text{CO}_2/\text{CH}_4]_{100\text{s}}=9,4$).

- ❖ Los estudios de regenerabilidad muestran que las fibras nitrogenadas y no nitrogenadas (K-7/1-700 y UF-FCA-5/1) mantienen su capacidad de adsorción de CO₂ y sus cinéticas de adsorción/desorción a lo largo de varios ciclos de uso.

Capítulo 9

**FIBRAS ACTIVADAS COMO CATALIZADOR EN LA
OXIDACIÓN DE SO₂**

Hoy en día, los países industrializados emiten a la atmósfera grandes cantidades de SO₂ provenientes de centrales térmicas, refino del petróleo o del uso de automóviles. La oxidación atmosférica de este SO₂, que ocurre preferencialmente en fase líquida (en nubes y nieblas), da lugar a la formación de lluvia ácida, la cual, a su vez, es la causante de múltiples problemas de salud, de una rápida erosión de edificios y de la acidificación del suelo y del agua mineral^{1,2,3}. Como resultado, en los últimos años ha habido un endurecimiento en los controles sobre la calidad del aire en la mayoría de países industrializados⁴.

Una de las tecnologías que han sido desarrolladas con el objeto de reducir estas emisiones es la basada en la desulfuración de los gases de combustión. En esta área, la mayoría de los métodos que han sido implantados industrialmente se basan en la quimisorción del SO₂ sobre diversos sorbentes alcalinos, como el CaO, el CaCO₃ o el Na₂CO₃. Sin embargo, estos métodos tienen una baja eficacia (~50 %) y su empleo da lugar a subproductos no regenerables (sulfito y sulfato cálcico) con un valor económico muy bajo o nulo^{5,6}. También se ha desarrollado el uso de diversos absorbentes regenerables basados en Mg(OH)₂, pero requieren altos consumos de energía para su regeneración y causan problemas de corrosión. En los últimos años se está impulsando el desarrollo de materiales de alta área superficial, como los carbones activados, que presentan una regeneración más sencilla y económica⁷.

Una alternativa a la adsorción del SO₂ es la oxidación catalítica del SO₂ a SO₃, reacción que no tiene lugar a temperatura ambiente si no es en presencia de un catalizador⁸. Varios han sido los catalizadores ensayados y diversos los resultados alcanzados. El empleo de platino soportado como catalizador de la oxidación de SO₂ quedó abandonado

¹ H. Bosch y F. Janssen. *Catalysis Today* **2**, 4 (1988).

² P. Harter. *Sulphates in the Atmosphere*, IEA Coal Research, London, Reino Unido (1985).

³ C. Baird y M. Cann, *Environmental Chemistry*, 5ª edición, W.H. Freeman and Company, Nueva York, EE.UU. (2012).

⁴ Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (2008).

⁵ L.B. Clarke. *Management of FGD residues*, IEA Coal Research, Londres, Reino Unido (1993).

⁶ A. Kohl y R.B. Nielsen. *Gas Purification*, Gulf Publishing Company, Texas, EE.UU (1997).

⁷ Chiyoda Chem. Eng. Const. Co. Patente JP 07241441 (1995).

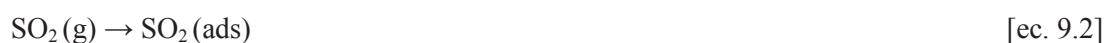
⁸ H. Muller. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. A25, VCH Publishers, Nueva York, EE.UU. (1995).

rápidamente debido al elevado coste asociado a la preparación de los materiales. Los catalizadores de vanadio, como el V₂O₅, se han descartado debido a que solamente alcanzan valores altos de conversión a temperaturas de 430-470 °C, por lo que requieren un alto aporte de energía^{5,6,8}. Los materiales de carbono activados no solo se han utilizado como absorbentes de SO₂ sino también han sido evaluados con éxito como catalizadores de la oxidación del SO₂ a temperatura ambiente, mostrando altas eficiencias solamente superadas por el Pt^{5,6,9,10,11}. El empleo de fibras de carbono activadas (FCA) presenta una serie de ventajas adicionales frente al uso de carbones granulares, derivadas de su morfología y su microestructura¹².

En los materiales de carbono, cuando el SO₂ se adsorbe en la superficie de carbono en presencia de O₂ y H₂O (ambos típicamente presentes en los gases de combustión), éste se oxida a un subproducto de gran salida en el mercado como es el H₂SO₄ [ec. 9.1].



La conversión del SO₂ a H₂SO₄ tiene lugar en 4 etapas¹³: adsorción del SO₂ en la superficie carbonosa [ec 9.2], oxidación a SO₃ por reacción con el oxígeno [ec 9.3], hidratación para formar H₂SO₄ [ec 9.4] y desorción del ácido [ec 9.5].



En la bibliografía existen diversos trabajos en los que se estudia cómo influyen tanto las propiedades texturales como la química superficial del material de carbono sobre su

⁹ O.K. Davtyan y E.N. Ovchinnikova. *Russian Journal of Physical Chemistry* **35**, 347 (1961).

¹⁰ M. Hartman, J.R. Polek y R.W. Coughlin. *Chemical Engineering Progress Symposium Series* **115**, 7 (1971).

¹¹ K. Knoblauch, E. Richter y H. Juntgen. *Fuel* **60**, 832 (1981).

¹² J.B. Donnet y R.C. Bansal. *Carbon Fibres, International Fiber Science and Technology Series. Vol.10*. (Ed: M. Lewin) Marcel Dekker, New Work, EE.UU. (1990).

¹³ E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano. *Carbon* **39**, 231 (2001).

capacidad de adsorción de SO₂ y sobre su actividad como catalizador de oxidación. Sin embargo, estos trabajos presentan conclusiones muy diversas.

El uso de carbones activados con una elevada microporosidad estrecha (poros con un tamaño < 0,7 nm) parece ser efectivo a la hora de catalizar la oxidación del SO₂¹⁴, si bien debido al reducido tamaño de estos poros la posterior desorción del ácido puede verse dificultada¹⁵. Por otra parte, la presencia de mesoporosidad en materiales de carbono no ha sido aún evaluada con respecto a su actividad catalítica frente a la oxidación del SO₂.

En cuanto a la química superficial del carbón, algunos autores postularon que los grupos oxigenados de carácter básico, e incluso algunos grupos ácidos, muestran afinidad por el SO₂, actuando como centros activos de su oxidación^{16,17,21}. También se observó un aumento en la actividad catalítica de los carbones activados tras un tratamiento térmico de los mismos^{18,23}, siendo los grupos tipo pirona (de carácter básico) y los sitios con electrones desapareados producidos por descomposición térmica de grupos oxigenados¹⁷ considerados como centros activos para la oxidación del SO₂¹⁸. Por el contrario, Raymundo y col. no encontraron relación entre una mayor presencia de centros activos tras la descomposición térmica de grupos oxigenados en materiales de carbono y una mayor eliminación de SO₂¹⁹. La introducción de heteroátomos como el nitrógeno aumenta el pH de los carbones, lo que también contribuye a un aumento en la capacidad de adsorción y oxidación del SO₂. En este sentido, las fibras de carbono obtenidas a partir de un polímero nitrogenado como el poliacrilonitrilo (PAN) mostraron una mayor actividad que las fibras obtenidas a partir de breas, con un contenido menor en nitrógeno^{20,21}. La introducción de nitrógeno en materiales de carbono activados mediante tratamiento con compuestos nitrogenados también produjo un aumento en su actividad catalítica²². Sin embargo, los tratamientos empleados para fijar

¹⁴ E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martínez de Lecea y A. Linares-Solano. *Carbon* **38**, 335 (2000).

¹⁵ A. Bagreev, H. Rahman y T.J. Bandosz. *Environmental Science Technology* **34**, 4587 (2000).

¹⁶ I. Mochida, K. Kuroda, Y. Kawabuchi, S. Kawano, Y. Matsumura y M. Yoshikawa. *Chemistry Letters* **7**, 541 (1996).

¹⁷ J.A. Menéndez, B. Xia, J. Phillips y L.R. Radovic. *Langmuir* **13**, 3414 (1997).

¹⁸ A.A. Lizzio y J.A. de Barr. *Energy & Fuels* **11**, 284 (1997).

¹⁹ E. Raymundo, Tesis doctoral. Universidad de Alicante (2000).

²⁰ I. Mochida, T. Hirayama, S. Kisamori, S. Kawano y H. Fujitsu. *Langmuir* **8**, 2290 (1992).

²¹ S. Kisamori, I. Mochida y H. Fujitsu. *Langmuir* **10**, 1241 (1994).

²² E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, *Carbon* **41**, 1925 (2003).

el nitrógeno en la superficie de los materiales modifican también su textura porosa^{21,23,24} por lo que no es posible atribuir esta mejora exclusivamente a la incorporación de nitrógeno.

Como ha quedado patente, no existe un consenso acerca de qué características del material favorecen la adsorción y oxidación del SO₂. En este capítulo se evalúa la actividad catalítica frente a la oxidación de SO₂ de fibras de carbono activadas (FCA) con diferente textura porosa y química superficial, lo que permite estudiar la influencia de estas características sobre su actividad catalítica. La preparación de las muestras se detalla en los Capítulos 5, 6 y 7 de esta memoria.

9.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FIBRAS MICROPOROSAS

El dispositivo empleado para evaluar la actividad catalítica de las muestras frente a la oxidación del SO₂ consiste en un reactor discontinuo en fase líquida que contiene agua destilada con una concentración de SO₂ de 1,65 · 10⁻³ M sobre la que se burbujea aire, lo que proporciona una concentración de O₂ en la disolución > 10⁻³ M²⁵ (Capítulo 3). En esas condiciones la mayoría del SO₂ disuelto se encuentra en forma de HSO₃⁻, siendo despreciable la concentración del anión SO₃²⁻²². Tras la adición de la muestra carbonosa, el SO₂ se oxida a H₂SO₄, que se puede considerar totalmente disociado en los iones H⁺ y SO₄²⁻. Bajo estas condiciones la reacción general puede ser expresada según la ecuación [ec. 9.6]:



Dado que el número de iones aumenta con la conversión del HSO₃⁻, el transcurso de la reacción puede registrarse mediante conductimetría iónica²⁵.

²³ J. Bimer, P.D. Salbut, S. Berlozecki, J.P. Bodou, E. Broniek y T. Siemieniwska. *Fuel* **77**, 519 (1998).

²⁴ B. Stöhr, H.P. Bohem y R. Schlögl. *Carbon* **29**, 707 (1991).

²⁵ E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós y E. Morallón, *Journal of Chemical Education* **76**, 958 (1999).

Como se ha comentado en la introducción, la microporosidad parece jugar un papel importante en la actividad catalítica de las fibras de carbono. Por ese motivo se seleccionaron una serie de fibras de brea de aceite de antraceno con una textura microporosa y se estudió su comportamiento frente a la oxidación del SO₂. Las fibras utilizadas en este estudio son las obtenidas mediante activación química de fibras de carbono con KOH y NaOH a 700°C (series K-700 y Na-700) y de fibras estabilizadas activadas asimismo con KOH y NaOH a 700°C (series EK-700 y ENa-700), cuya preparación y caracterización se describe en el Capítulo 5.

El estudio de su química superficial mediante XPS revela que todas las muestras presentan porcentajes similares de grupos funcionales oxigenados (Capítulo 8). En cuanto a su textura superficial, los estudios llevados a cabo demuestran que son fundamentalmente microporosas, presentando en algunos casos mesoporos con un tamaño inferior a los 5 nm (Capítulo 5). Un resumen de las propiedades texturales de estas fibras se muestra en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Parámetros texturales de las fibras de carbono y fibras estabilizadas sin carbonizar activadas con KOH y NaOH.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{me} (cm ³ g ⁻¹)	V_0 (cm ³ g ⁻¹)	V_n (cm ³ g ⁻¹)
K-5/1-700	1056	0,02	0,43	0,36
K-7/1-700	1294	0,04	0,56	0,40
K-9/1-700	1770	0,14	0,69	0,38
Na-5/1-700	1191	0,07	0,49	0,32
Na-7/1-700	1291	0,12	0,50	0,36
Na-9/1-700	1425	0,29	0,48	0,28
EK-1/1-700	527	0,05	0,22	0,26
EK-2/1-700	1396	0,21	0,56	0,32
EK-3/1-700	1720	0,34	0,64	0,22
ENa-1/1-700	500	0,05	0,20	0,21
ENa-2/1-700	1419	0,07	0,61	0,26
ENa-3/1-700	1701	0,22	0,72	0,20

S_{BET} , área superficial BET
 V_{me} , volumen de mesoporos
 V_0 , volumen de microporos
 V_n , volumen de microporos estrechos

En las Figuras 9.1 y 9.2 se muestran las curvas de conductividad iónica obtenidas para las fibras de carbono activadas químicamente (series K-700 y Na-700, respectivamente). En la Figura 9.1 se ha incluido también la curva obtenida en ausencia de catalizador (experimento en blanco) que muestra una conductividad constante con el tiempo, prueba de que la reacción no tiene lugar en ausencia del material de carbono.

Para todas las fibras activadas estudiadas, la conductividad del medio disminuye durante los primeros minutos tras la adición de las fibras, probablemente debido a la adsorción de las especies iónicas en su superficie (microporos fundamentalmente). Una vez que se alcanza el estado estacionario, se observa que la conductividad aumenta de forma lineal con el tiempo. Considerando que la concentración de O₂ está en exceso, esta observación sugiere un orden de reacción aparente respecto al SO₂ cercano a 0, coincidiendo con los estudios realizados por otros autores^{20,25}. En todas las curvas se alcanza un valor

final de conductividad en torno a los 1050 $\mu\text{S cm}^{-1}$, lo que se corresponde con una oxidación total del SO₂.

El tiempo transcurrido hasta alcanzar la oxidación total depende del tipo de porosidad que presente cada muestra. Las fibras de la serie K-700 (Figura 9.1) alcanzan la conversión total del SO₂ entre los 25 (K-7/1-700) y los 30 min (K-5/1-700 y K-9/1-700). Las fibras de la serie Na-700 requieren, en general, más tiempo que las de la serie K-700 para alcanzar el equilibrio. Éste se alcanza a los 30 min para Na-7/1-700, 35 min para Na-5/1-700 y 40 min para Na-9/1-700.

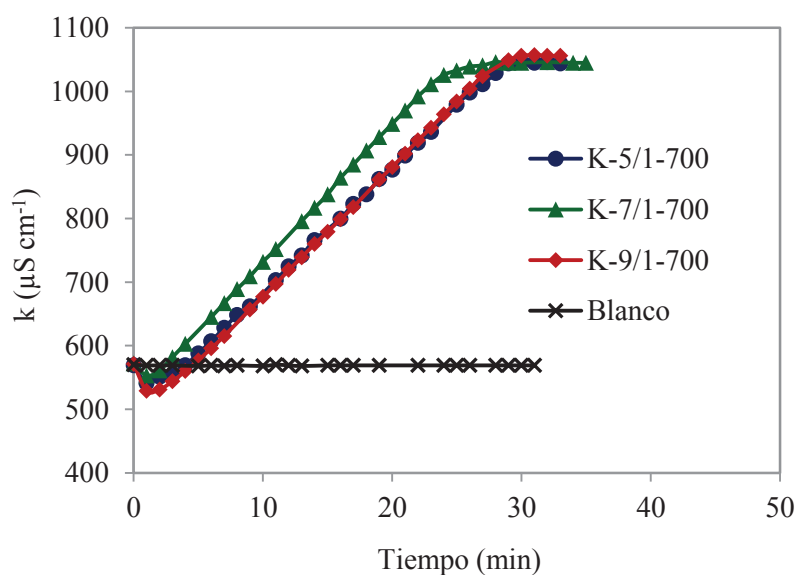


Figura 9.1. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras de carbono activadas con KOH.

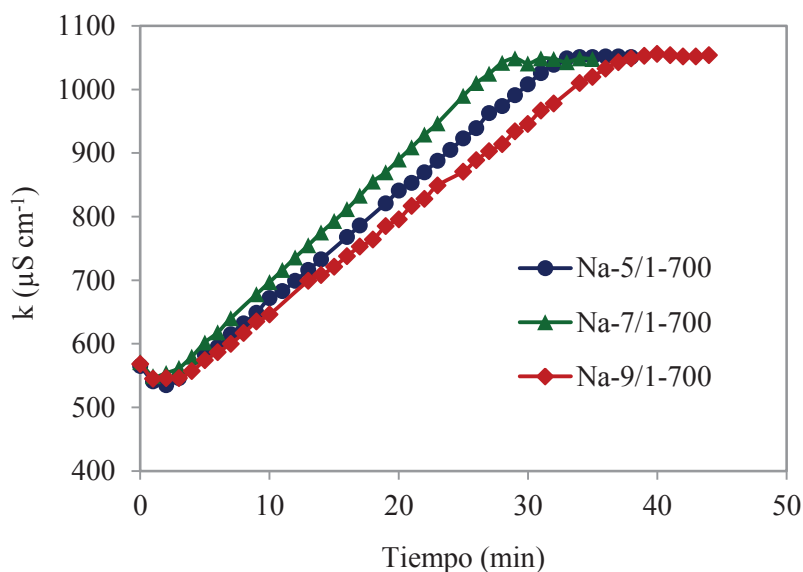


Figura 9.2. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras de carbono activadas con NaOH.

Las curvas de conductividad iónica frente a tiempo obtenidas para las fibras estabilizadas activadas químicamente (series EK-700 y ENa-700) muestran, de manera análoga a las FCA un descenso inicial de la conductividad debida a la adsorción de las especies iónicas, seguido de un incremento de la conductividad que se mantiene lineal con el tiempo hasta altos valores de conversión (Figuras 9.3 y 9.4). La muestra EK-1/1-700 produce la conversión total del SO_2 a un tiempo de unos 35 min, mientras que EK-2/1-700 requiere 45 min y EK-3/1-700 no logra convertir todo el SO_2 incluso tras 50 min de reacción. Los resultados alcanzados con las fibras estabilizadas activadas con NaOH arrojan valores de tiempo de conversión total más elevados que en el caso de las fibras estabilizadas activadas con KOH. Así, ENa-1/1-700 alcanza la conductividad correspondiente a la conversión total a un tiempo de reacción de unos 43 min, mientras que ENa-2/1-700 y ENa-3/1-700, cuyas curvas presentan unas pendientes similares, no logran la conversión total en el tiempo de ensayo (50 min).

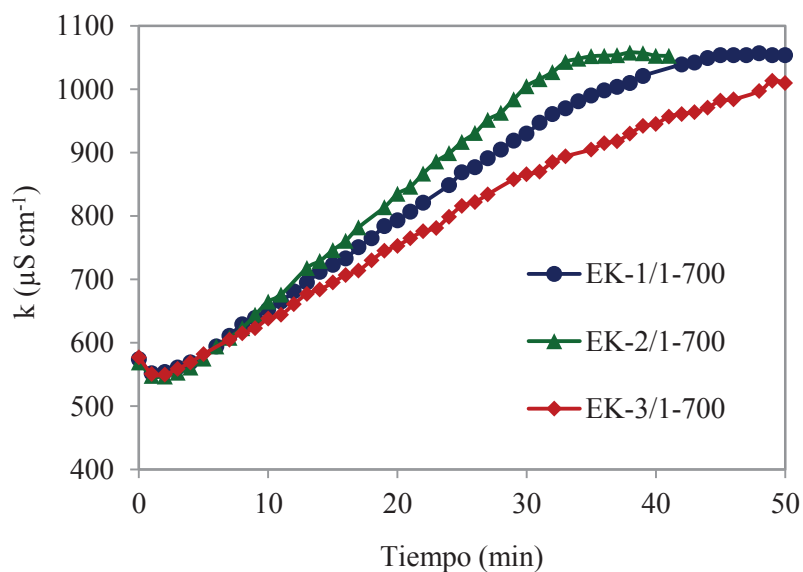


Figura 9.3. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras estabilizadas activadas con KOH.

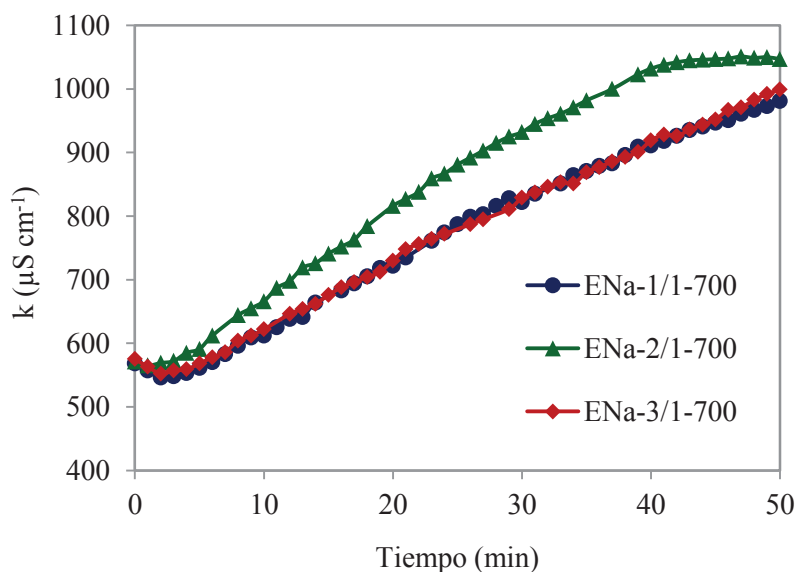


Figura 9.4. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras estabilizadas activadas con NaOH.

A partir de los datos de variación de conductividad iónica con el tiempo se puede determinar la actividad catalítica de las fibras. A valores bajos de conversión, esta actividad catalítica viene determinada por la ecuación [ec. 9.7]²⁵:

$$\alpha = (\Delta k / \Delta t) F / m$$

[ec. 9.7]

donde α es la actividad catalítica en $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$, $\Delta k/\Delta t$ es la pendiente de la curva de conductividad iónica frente al tiempo en $\text{mS cm}^{-1} \text{min}^{-1}$, F es el cociente entre los moles iniciales de SO₂ presentes en la disolución y la conductividad inicial en $\mu\text{mol cm mS}^{-1}$ y m es la cantidad de muestra empleada en g.

En la Tabla 9.2 se recogen los valores de actividad catalítica para las fibras estudiadas anteriormente. La actividad catalítica de estas fibras varía entre los 25 y 52 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Los mayores valores se obtienen para la serie K, en particular para K-7/1-700, mientras que las fibras de la serie E-Na presentan menores valores de actividad catalítica.

Tabla 9.2. Actividad catalítica de las fibras microporosas.

	α ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)		α ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)
K-5/1-700	47	EK-1/1-700	33
K-7/1-700	52	EK-2/1-700	41
K-9/1-700	49	EK-3/1-700	28
Na-5/1-700	42	ENa-1/1-700	25
Na-7/1-700	47	ENa-2/1-700	35
Na-9/1-700	36	ENa-3/1-700	27

α , actividad catalítica.

Con el fin de evaluar los parámetros texturales de las fibras que más afectan a su actividad catalítica, se ha representado ésta frente al área superficial BET, al volumen de microporos y al volumen de microporos estrechos de cada fibra (Figura 9.5). Los resultados obtenidos muestran que la actividad catalítica de las fibras no guarda una relación directa con los valores de área superficial BET (Figura 9.5a) ni con el volumen de microporos (Figura 9.5b). Sin embargo, sí se observa una clara dependencia lineal entre la actividad catalítica de las muestras microporosas y su volumen de microporos estrechos, V_n (Figura 9.5c). Puede concluirse, por tanto, que el volumen de microporos estrechos es el parámetro que determina la actividad catalítica de estas fibras microporosas, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores¹⁴.

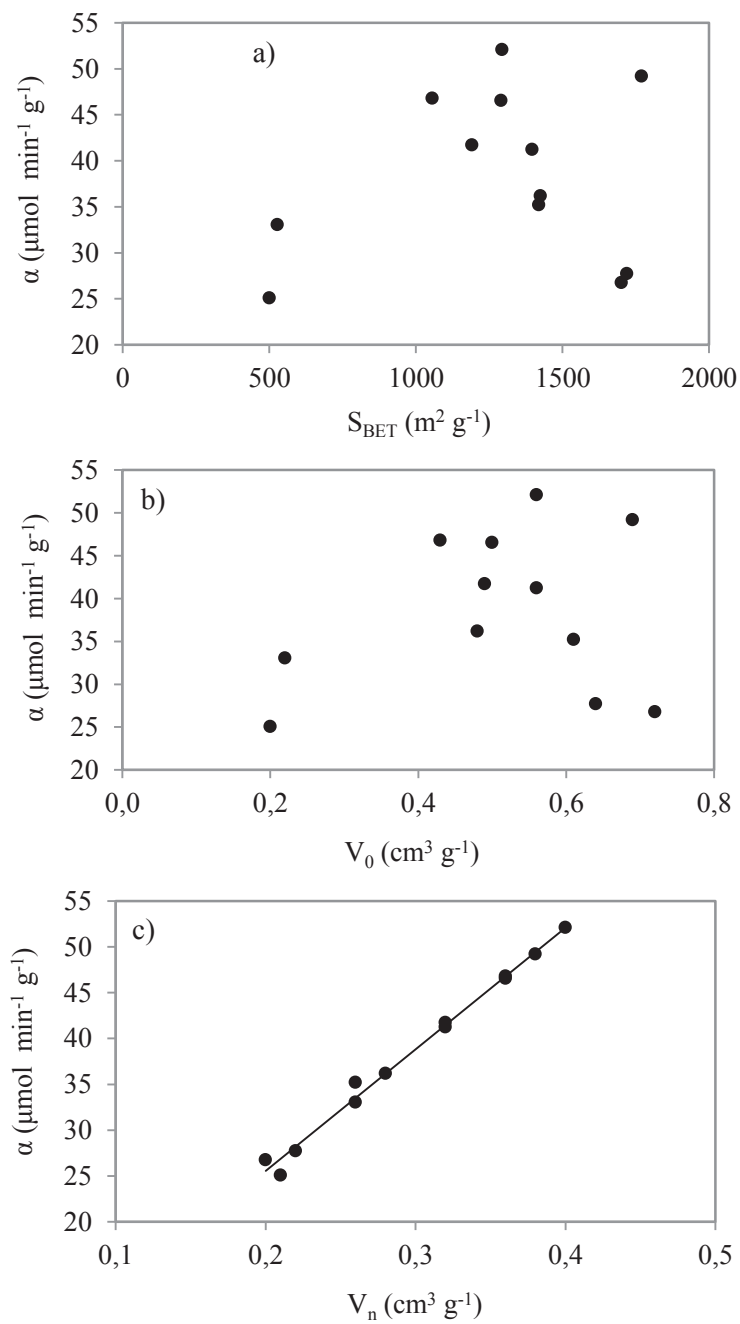


Figura 9.5. Actividad catalítica de las fibras microporosas frente al área superficial BET S_{BET} (a), volumen de microporos V_0 (b) y volumen de microporos estrechos V_n (c).

9.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FIBRAS MICROPOROSAS NITROGENADAS

La introducción de nitrógeno en la superficie de las fibras activadas incrementa el pH de las mismas (Capítulo 7), lo que podría afectar a su actividad catalítica frente a la oxidación de SO₂. Por ello, se estudió la actividad catalítica de las fibras activadas enriquecidas en nitrógeno preparadas mediante amonización (tratamiento con NH₃ a 600-800 °C durante 0,5- 2 h) de fibras de carbono activadas y de fibras estabilizadas (series FCA-N y FE-N, respectivamente), así como de las fibras de carbono preparadas a partir de mezclas de brea y resinas nitrogenadas y activadas químicamente (series MF-FCA y UF-FCA). Como se describe en el Capítulo 7, estas fibras presentan un alto volumen de microporos (Tabla 9.3) además de distintos contenidos en nitrógeno con distintas abundancias de especies nitrogenadas. Esto último también permite evaluar qué funcionalidades tienen mayor influencia sobre la actividad catalítica de las fibras.

Tabla 9.3. Características de las fibras de las fibras enriquecidas en nitrógeno.

	N (XPS) (%)	Especie nitrogenada mayoritaria (XPS)	pH	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _n (cm ³ g ⁻¹)
FCA-N-600/2	7,3	Amina (37 %)	7,9	1804	0,69	0,36
FCA-N-700/1	8,1	Amina (32 %)	8,2	1789	0,68	0,35
FE-N-800/0,5	13,0	Piridina (30 %), amina (29 %)	9,1	744	0,30	0,26
FE-N-800/1	10,1	Piridina (30 %), amina (30 %)	8,4	805	0,33	0,3
MF-FCA-5/1	3,5	N cuaternario (48 %)	8,2	881	0,38	0,3
MF-FCA-7/1	3,9	N cuaternario (49 %)	8,4	1240	0,47	0,34
MF-FCA-9/1	4,2	N cuaternario (41 %)	8,3	1179	0,42	0,27
UF-FCA-5/1	3,8	N cuaternario (71 %)	8,9	909	0,40	0,34
UF-FCA-7/1	4,4	N cuaternario (68 %)	9,2	969	0,41	0,29
UF-FCA-9/1	4,5	N cuaternario (60 %)	9,0	1222	0,47	0,27

S_{BET}, área superficial BET

V_{me}, volumen de mesoporos

V₀, volumen de microporos

V_n, volumen de microporos estrechos

En las Figuras 9.6 y 9.7 se muestran las curvas de conductividad iónica obtenidas para las fibras de las series FCA-N y FE-N. FCA-N-700/1 alcanza la conversión total a los 40 min de reacción, mientras que FCA-N-600/2, requiere 35 min para alcanzar esa misma conversión. Las fibras de la serie FE-N (Figura 9.7) producen la oxidación total del SO₂ en un menor tiempo de reacción que las FCA-N. Así, FE-N-800/0,5 alcanza la conversión total a los 32 min, mientras que FE-N-800/1 solo requiere 28 min, el tiempo más bajo obtenido para ambas series.

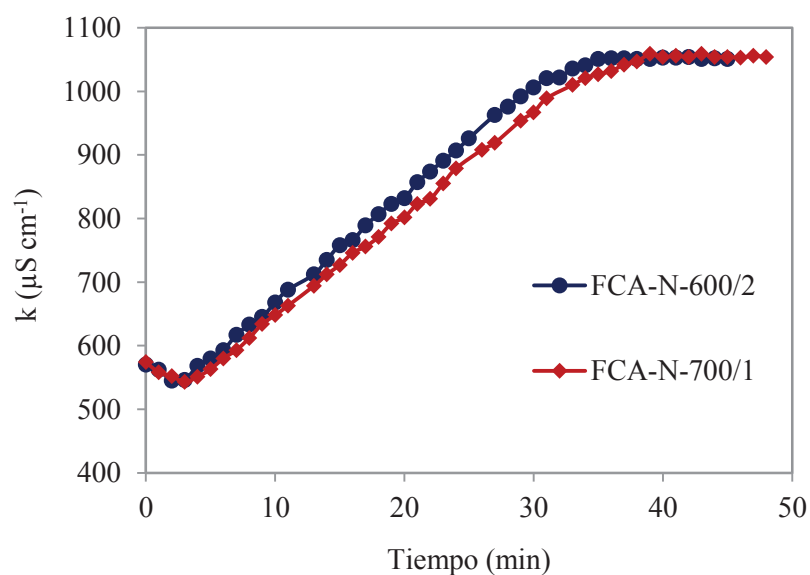


Figura 9.6. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras de la serie FCA-N.

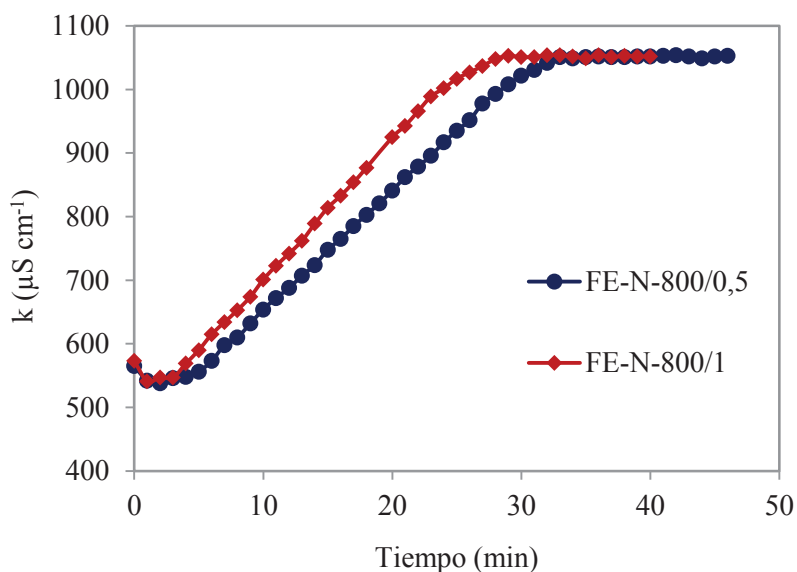


Figura 9.7. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras de la serie FE-N.

Las curvas de conductividad correspondientes a las fibras obtenidas a partir de breas y resinas nitrogenadas se recogen en las figuras 9.8 y 9.9. En cuanto a la serie MF-FCA (Figura 9.8), MF-FCA-5/1 y MF-FCA-9/1 presentan unas curvas similares, las cuales alcanzan la conversión total a un tiempo de reacción de 29 min. La utilización de MF-FCA-7/1 reduce el tiempo de conversión total a 25 min. Las fibras de la serie UF-FCA producen la conversión total del SO_2 a tiempos más cortos. Si bien UF-FCA-9/1 también requiere 25 min para llegar a conversión total, UF-FCA-7/1 y UF-FCA-5/1 requieren un tiempo menor (18 min en el caso de ésta última).

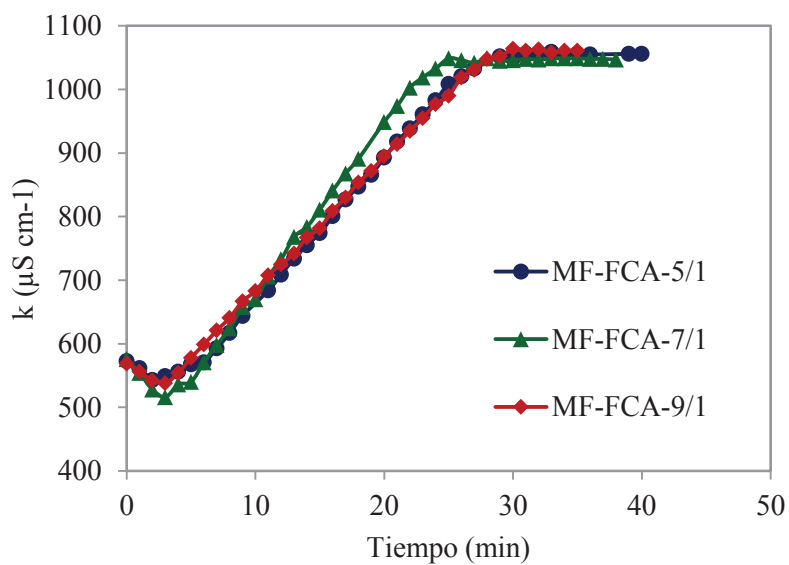


Figura 9.8. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras de la serie MF-FCA.

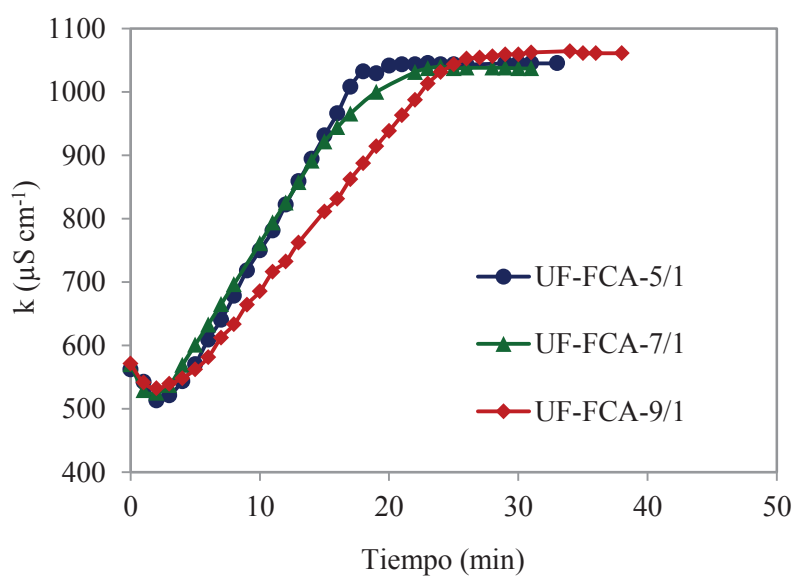


Figura 9.9. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las fibras de la serie UF-FCA.

En la Tabla 9.4 se recogen y los valores de actividad calculados para todas las muestras nitrogenadas.

Tabla 9.4. Actividad catalítica de las fibras enriquecidas en nitrógeno.

	α ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)		α ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)
FCA-N-600/2	42	MF-FCA-5/1	56
FCA-N-700/1	38	MF-FCA-7/1	65
FE-N-800/0,5	46	MF-FCA-9/1	51
FE-N-800/1	53	UF-FCA-5/1	87
		UF-FCA-7/1	77
		UF-FCA-9/1	62

α , actividad catalítica.

La actividad catalítica de las fibras activadas tratadas con NH₃ se encuentra en torno a los 40 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$, mientras que para las fibras estabilizadas amonizadas presentan valores de actividad ligeramente mayores (53 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$). Por su parte, las fibras preparadas a partir de brea y resina melamina-formaldehído tienen actividades de 51-65 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$, mientras que las fibras de la serie UF-FCA presentan los mayores valores de actividad dentro de las fibras nitrogenadas, alcanzando valores de 87 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Estos valores de actividad catalítica son similares a los encontrados en la bibliografía para fibras de carbono enriquecidas en nitrógeno²².

La actividad catalítica de las fibras nitrogenadas es, en general, superior a la de las fibras activadas sin nitrógeno anteriormente estudiadas (apartado 9.1.1). Las fibras nitrogenadas y no nitrogenadas se diferencian no sólo en su química superficial, sino también en sus propiedades texturales, por lo que, para determinar qué variables afectan en mayor medida al proceso catalítico se ha de tener en cuenta estas dos características.

Durante el estudio de la actividad catalítica de las fibras microporosas no nitrogenadas se concluyó que ésta depende directamente del volumen de microporos estrechos presentes en el material. Esta tendencia tan claramente observada para las fibras sin nitrógeno no se observó en el caso de las fibras enriquecidas en nitrógeno (Figura 9.10).

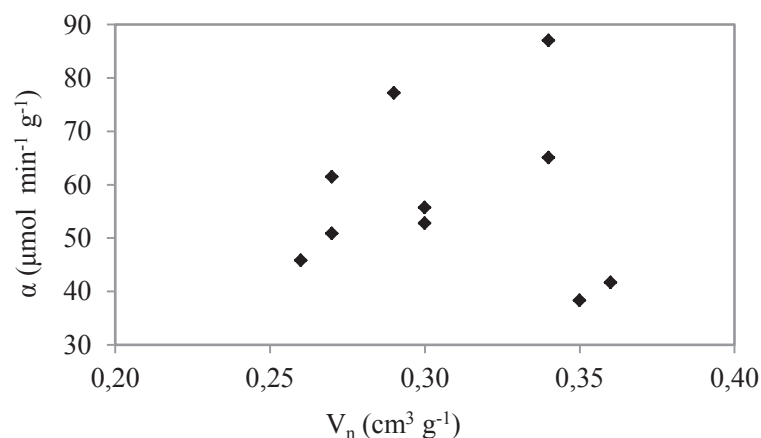


Figura 9.10. Actividad catalítica de las fibras microporosas nitrogenadas frente al volumen de microporos estrechos (V_n).

Esta mayor dispersión de los datos podría deberse a la presencia de grupos nitrogenados. Al analizar los datos de la Tabla 9.2 se observa que tampoco existe una relación directa entre la cantidad de nitrógeno presente en la superficie del material y su actividad catalítica. A modo de ejemplo, la muestra FE-N-800/1, con un contenido en nitrógeno en superficie del 10,1 %, tiene una actividad catalítica de 53 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$. En cambio, la actividad catalítica de la muestra UF-FCA-7/1, que presenta un 4,4 % de nitrógeno en su superficie, es de 77 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Cabe destacar que ambas muestras además tienen el mismo volumen de microporos estrechos (0,29 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). Por lo tanto, el incremento en la actividad catalítica de las fibras nitrogenadas ha de achacarse, fundamentalmente, a la presencia de ciertos grupos nitrogenados y no a su contenido total en nitrógeno.

En la Figura 9.11a se representa la actividad catalítica de las fibras por volumen de microporos estrechos frente a su contenido en nitrógeno cuaternario. En ella se observa que, para un mismo volumen de microporos estrechos, la actividad catalítica de las fibras aumenta con su contenido en esta especie nitrogenada. Una variación similar se observa para la actividad catalítica por volumen de microporos respecto al pH de las fibras (Figura 9.11b), ya que ambos parámetros mantienen una alta dependencia (Capítulo 7).

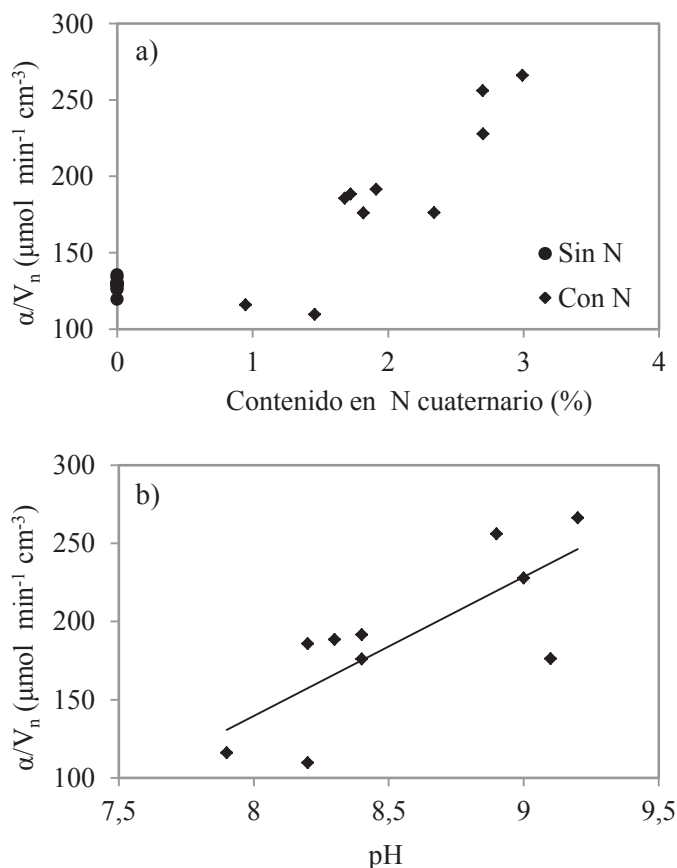


Figura 9.11. Actividad catalítica por volumen de microporos estrechos frente al contenido en nitrógeno cuaternario (a) y pH de las fibras microporosas (b).

9.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FIBRAS MICRO-MESOPOROSAS

El empleo de materiales carbonosos mesoporosos no ha sido todavía evaluado frente a la eliminación catalítica de SO_2 . Por ello, en esta sección se estudió, de forma comparativa la actividad catalítica de dos fibras de carbono, una microporosa (K-7/1-700, obtenida por activación química de fibras de brea de aceite de antarceno) y otra micro-mesoporosa (FCA1Co/50/ac, obtenida por activación física de fibras de brea de aceite de antraceno dopadas con nanopartículas de Co, cuya preparación se detalla en el Capítulo 6).

A pesar de que las fibras se activaron siguiendo distintos procedimientos, ambas muestras tienen una composición química similar (Tabla 9.5), con relaciones atómicas C/O de 15,9 y 14,6 para K-7/1-700 y FCA1Co/50/ac, respectivamente. El análisis por ICP-masas de la muestra ACF1Co/50/ac revela una total eliminación del Co durante el lavado ácido posterior a la activación física ([Co] < 75 ppb). Los valores de pH de las fibras también son similares (6,1 y 5,8 para K-7/1-700 y FCA1Co/50/ac, respectivamente). El análisis de las muestras mediante XPS corrobora la presencia de concentraciones semejantes de las distintas especies oxigenadas en la superficie de las fibras (Figuras 9.12 y 9.13).

Tabla 9.5. Composición elemental y pH de las muestras K-7/1-700 y FCA1Co/50/ac.

	Análisis elemental (%)					C/O	pH
	C	H	N	S	O		
K-7/1-700	93,3	0,4	0,0	0,0	6,3	15,9	6,1
FCA1Co/50/ac	93,2	0,4	0,0	0,0	6,4	14,6	5,8

C/O, relación atómica carbono/oxígeno.

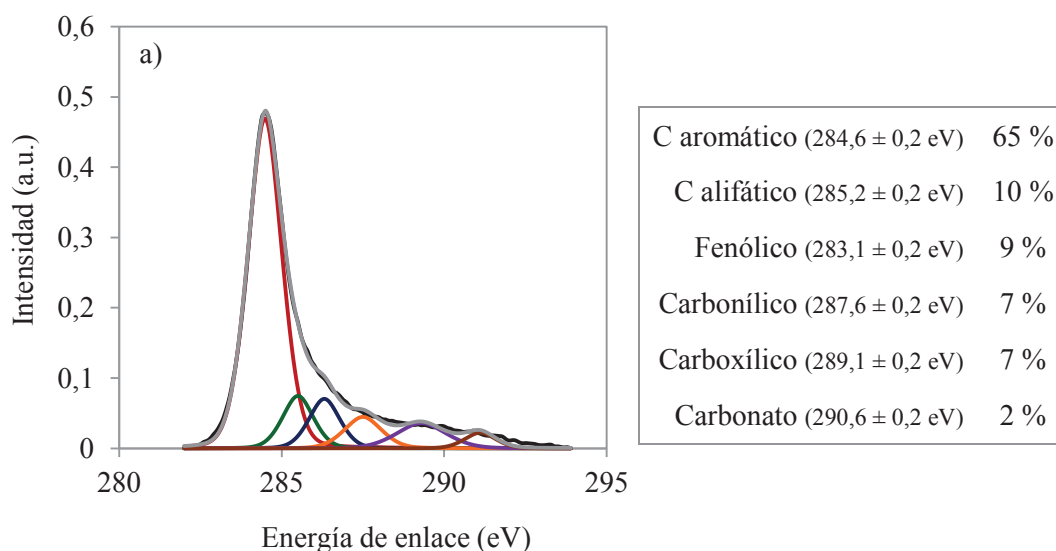


Figura 9.12. Desconvolución del espectro de XPS de alta resolución en la región C1s para la muestra K-7/1-700.

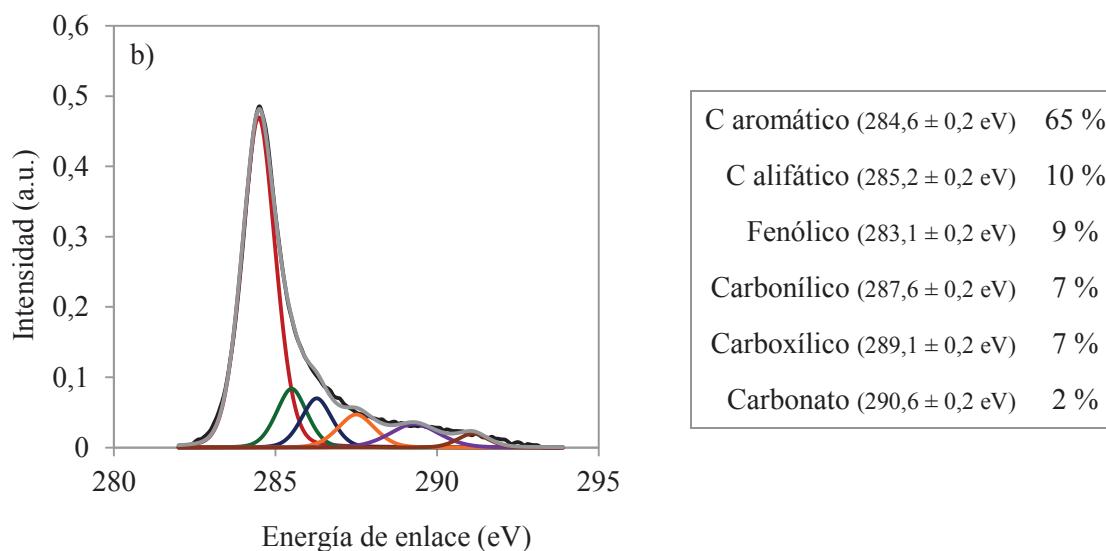


Figura 9.13. Desconvolución del espectro de XPS de alta resolución en la región C1s para la muestra FCA1Co/50/ac.

Los parámetros texturales de las fibras K-7/1-700 y ACF1Co/50/ac, calculados a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K, se recogen en la Tabla 9.6. Ambas muestras presentan altos valores de área específica BET (1294 y 1098 m² g⁻¹ para K-7/1-700 y ACF1Co/50/ac, respectivamente). La muestra K-7/1-700 es estrictamente microporosa ($V_n = 0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), mientras que la muestra ACF1Co/50/ac tiene una textura micro-mesoporosa ($V_n = 0,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{BJH}} = 0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), con mesoporos con un tamaño de entre 10 y 30 nm (Figura 9.14).

Tabla 9.6. Parámetros texturales y actividad catalítica de las muestras K-7/1-700 y ACF1Co/50/ac.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{BJH} (cm ³ g ⁻¹)	V_0 (cm ³ g ⁻¹)	V_n (%)	α (μmol min ⁻¹ g ⁻¹)
K-7/1-700	1294	0,00	0,56	0,40	52
FCA1Co/50/ac	1098	0,25	0,46	0,27	105

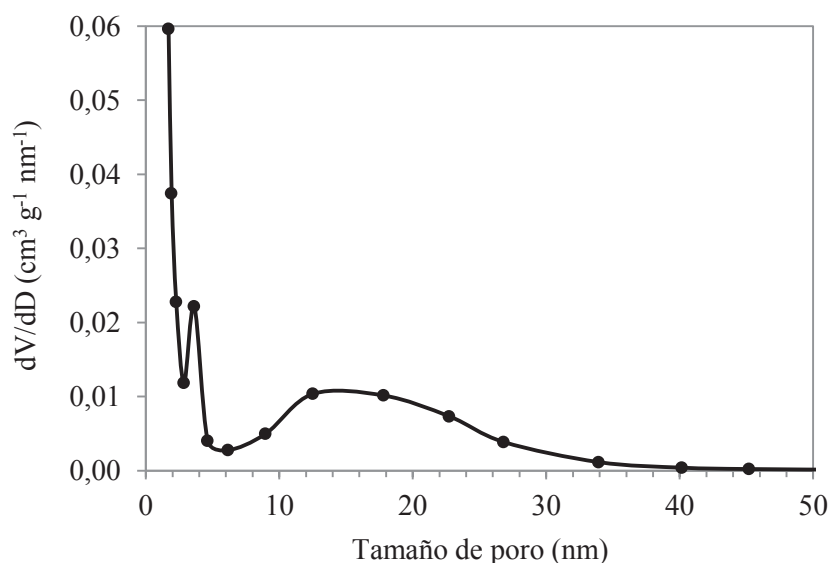


Figura 9.14. Distribución de tamaño de poros (BJH) para la muestra FCA1Co/50/ac.

Las curva conductimétrica obtenida para FCA1Co/50/ac, se recoge en la Figura 9.15. A título comparativo, se han incluido también la curva obtenida para la muestra K-7/1-700. La curva obtenida para la muestra FCA1Co/50/ac se caracteriza por tener un perfil análogo a los obtenidos para el resto de las fibras ensayadas, con un descenso de la conductividad durante los primeros segundos para, a continuación, experimentar un aumento lineal hasta alcanzar la conversión total. En este caso, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio es de tan sólo 15 min, valor muy por debajo a los obtenidos para el resto de fibras de brea de aceite de antraceno (no nitrogenadas y nitrogenadas) ensayadas.

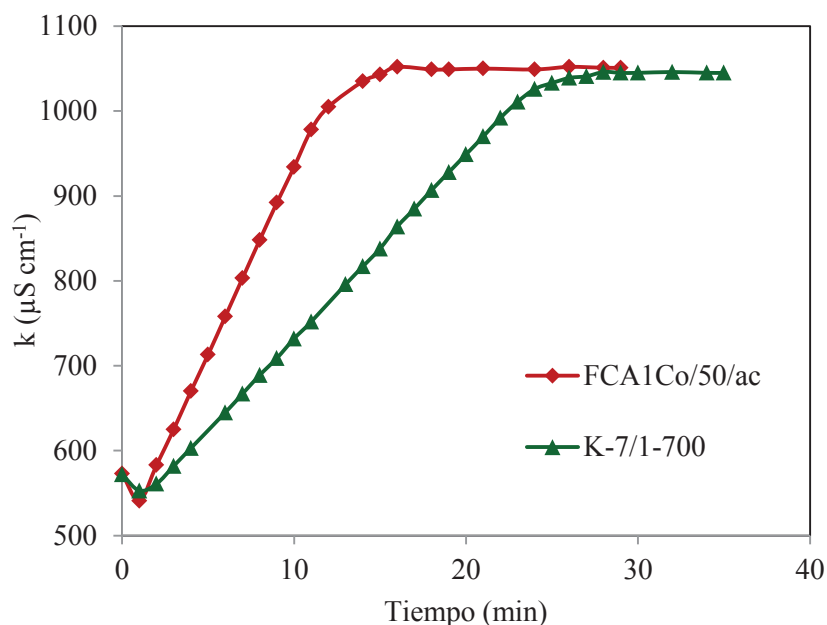


Figura 9.15. Curvas de conductividad iónica frente al tiempo para las muestras FCA1Co/50/ac y K-7/1-700.

La actividad catalítica de FCA1Co/50/ac calculada a partir de la pendiente de su curva de conductividad, es de $105 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ (Tabla 9.6). Este valor es muy superior al obtenido para la fibra microporosa ($52 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$) e incluso superior al mejor valor obtenido para las fibras nitrogenadas obtenidas a partir de brea de aceite de antraceno.

A la vista de estos resultados, y considerando que ambas fibras tienen una química superficial y un valor de pH semejantes, la remarcable diferencia entre la actividad catalítica de las fibras FCA1Co/50/ac y K-7/1-700 parece deberse, fundamentalmente, a las diferencias en sus texturas porosas y, en concreto, a la presencia de un sistema combinado micro-mesoporoso en FCA1Co/50/ac. Esto parece indicar que la etapa que controla la velocidad de reacción del proceso global de oxidación de SO₂ en fase líquida es la desorción del H₂SO₄ formado como producto de la oxidación catalítica^{20,21}. La presencia de un sistema micro-mesoporoso como el de la muestra FCA1Co/50/ac puede favorecer, por tanto, la difusión de reactivos y productos entre la fase fluida y la superficie del material y, de forma más específica, la eliminación del H₂SO₄ formado. De esta forma, una rápida desorción de H₂SO₄ deja disponibles un mayor número de sitios activos en la superficie de las fibras, resultando en un aumento de su actividad catalítica.

El valor de actividad catalítica de la muestra FCA1Co/50/ac (105 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$) es mayor que los encontrados habitualmente en la literatura para otros carbones o fibras activadas estrictamente microporosos y enriquecidos en nitrógeno²². Según los resultados obtenidos en el apartado 9.1.2, el aumento de su basicidad mediante el dopado con nitrógeno podría aumentar más aún su actividad catalítica, abriéndose de esta forma una nueva ruta para la preparación de fibras y carbones activados con propiedades catalíticas mejoradas.

9.4. CONCLUSIONES

- ❖ La actividad catalítica de las fibras microporosas frente a la oxidación del SO₂ en presencia de O₂ y H₂O depende de forma lineal de la cantidad de microporos estrechos (< 0,7 nm) presentes en la superficie de las fibras. Las fibras microporosas K-7/1-700 ($V_n=0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) presentan el mayor valor de actividad catalítica, siendo este de 52 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$.
- ❖ La introducción de nitrógeno en las fibras de carbono produce un aumento en su actividad catalítica, como consecuencia de su mayor basicidad. La muestra UF-FCA-5/1, con un volumen de microporos estrechos de 0,34 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un contenido en nitrógeno de 3,5 % alcanza el mayor valor de actividad catalítica encontrado para las fibras nitrogenadas (87 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$).
- ❖ La utilización de un sistema micro-mesoporoso, con de microporos estrechos (< 0,7 nm) y mesoporos de entre 10 y 50 nm, da lugar a los mayores valores de actividad catalítica, probablemente debido a una mejor difusión de las especies químicas entre la fase fluida y la superficie carbonosa. La muestra ACF1Co/50/ac, con un volumen de microporos estrechos de 0,27 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de mesoporos de 0,25 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$, alcanza un valor de actividad catalítica de 105 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Este valor es superior a los encontrados en la bibliografía para fibras microporosas e incluso para fibras enriquecidas en nitrógeno.

Capítulo 10

CONCLUSIONES GENERALES

- ❖ El hilado de breas de aceite de antraceno mediante el método de *melt-spinning* permite obtener fibras sin necesidad de realizar ningún tratamiento previo. La capacidad de hilado de estas breas viene determinada por la homogeneidad de su composición. Las fibras obtenidas presentan, tras su estabilización y carbonización, diámetros de 16-22 μm y valores de resistencia a tracción de 1100 MPa.
- ❖ La activación de las fibras carbonizadas con hidróxido sódico e hidróxido potásico permite la obtención de fibras con elevadas áreas superficiales y distribuciones estrechas de microporos. La activación directa de las fibras estabilizadas da lugar a fibras microporosas con un mayor rendimiento y un menor consumo de agente activante, a la vez que permite prescindir de la etapa de carbonización durante la preparación de fibras activadas. La activación física de fibras de carbono preparadas a partir de brea dopada con naftenato de cobalto permite obtener fibras micro-mesoporosas con tamaños de mesoporos entre 10 y 50 nm. Además, el naftenato de cobalto se comporta como un coadyuvante en el hilado de la brea.
- ❖ El tratamiento con amoníaco (amonización) de fibras activadas y fibras estabilizadas da lugar a fibras microporosas con altos contenidos en nitrógeno, principalmente en forma de aminas y piridinas. La aditivación de brea de aceite de antraceno con resinas nitrogenadas (melamina-formaldehído y urea-formaldehído) permite obtener fibras microporosas con alto contenido en nitrógeno, principalmente en forma de nitrógeno cuaternario. Esta especie nitrogenada se relaciona con una mayor alcalinidad en las fibras.
- ❖ Las fibras activadas muestran altas capacidades de adsorción de CO_2 (3,5 mmol $\text{CO}_2 \text{ g}^{-1}$ a 25 °C y 1 bar), debido a su alto volumen de microporos estrechos. El aumento de la alcalinidad de las fibras no se traduce en mayores capacidades de adsorción en el equilibrio, pero sí en una mejora significativa de la cinética de adsorción, lo que favorece una alta capacidad de adsorción y una alta

selectividad frente al N_2 y al CH_4 a tiempos cortos. Tras su ensayo, las fibras pueden ser fácilmente regeneradas.

- ❖ La actividad catalítica de las fibras microporosas frente a la oxidación de SO_2 se relaciona con un mayor volumen de microporos estrechos y una mayor alcalinidad. En el presente estudio se demuestra que las fibras con una estructura micro-mesoporosa mejoran los valores de actividad catalítica ($105 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$) con respecto a las fibras microporosas.

Anexo

**PUBLICACIONES
RELACIONADAS CON ESTE TRABAJO**

Artículos en revistas internacionales

P. Álvarez, N. Díez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez and M. Granda: "Novel Coal-based precursors for cokes with highly oriented microstructures". *Fuel* **95**, 400-406 (2012).

N. Díez, P. Álvarez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez and M. Granda: "Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation". *Fuel Processing Technology* **93**, 99-104 (2012).

C. Berrueco, P. Álvarez, N. Díez, M. Granda, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría and M. Millan: "Characterisation and feasibility as carbon fibre precursors of isotropic pitches derived from anthracene oil". *Fuel* **101**, 9-15 (2012).

P. Álvarez, N. Díez, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, M. Granda: "An insight into the polymerization of anthracene oil to produce pitch using nuclear magnetic resonance". *Fuel* **105**, 471-476 (2013).

G. Gryglewicz, I. Wróbel-Iwaniec, N. Díez, P. Álvarez, M. Granda, R. Menéndez, A. Śliwak and J. Machnikowski: "Preparation of mesoporous activated carbon fibers from anthracene oil pitch by catalytic gasification with Co naphthenate". Enviado a *Microporous & Mesoporous Materials*.

N. Díez, P. Álvarez, M. Granda, G. Gryglewicz, I. Wróbel-Iwaniec, A. Śliwak, J. Machnikowski and R. Menéndez. "Tailoring Micro-Mesoporosity in activated carbon fibers to enhance SO₂ catalytic oxidation". Enviado a *Advanced Functional Materials*.

Comunicaciones a congresos internacionales

P. Álvarez, N. Díez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez and M. Granda: "Isotropic carbon fibres from anthracene oil derivatives". *The Annual World Conference on Carbon (Carbon '2010)*, Clemson (SC, EE.UU.), 2010, Libro de resúmenes, ID: 326.

C. Berrueco, P. Álvarez, N. Díez, M. Granda, R. Menéndez, M. Millan, A.A. Herod and R. Kandiyoti: "Characterisation and feasibility as carbon fibre precursors of isotropic pitches". *8th European Conference on Coal Research and its Applications*, Leeds (UK), 2010.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría and M. Granda: "Monitoring surface changes during the stabilization of anthracene oil-based fibers". *The Annual World Conference on Carbon (Carbon '2011)*, Shanghai (China), 2011, CDR0M 730.pdf.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría and M. Granda: "A study of the feasibility of an anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibres preparation". *International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T'2011)*, Oviedo (España), 2011, USB C08.pdf.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda: "Effect of the pyrolysis conditions on the microstructure of anthracene oil-based cokes". *International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T'2011)*, Oviedo (España), 2011, USB C43.pdf.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría and M. Granda: "Anthracene oil-based activated carbon fibres for CO₂ capture". *The Annual World Conference on Carbon (Carbon'2012)*, Cracovia (Polonia), 2012, DVD ID: 523.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco and M. Granda: "Carbon Fibres from anthracene oil as selective gas adsorbents". *International Congress of Chemical Engineering (ANQUE-ICCE'2012)*, Sevilla (España), 2012, Libro de actas, ID: T12-021.

Comunicaciones a congresos nacionales

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda: "Optimización del procesado de derivados de aceite de antraceno para la obtención de fibras de carbono isotropas". *X Reunión del Grupo Español del Carbón*, Girona, 2010, Libro de actas, pp. 99-100.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda: "Preparación de fibras de carbono isotropas a partir de nuevos derivados de aceite de antraceno". *XI Congreso Nacional de Materiales*, Zaragoza, 2010, Libro de actas, ID: PO-067.

N. Díez, B. Lobato, P. Álvarez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, M. Granda: "Activación química de fibras preparadas a partir de brea de aceite de antraceno". *XI Reunión del Grupo Español del Carbón*, Badajoz, 2011, Libro de actas, pp. 53-54.

N. Díez, P. Álvarez, R. Menéndez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, I. Wróbel-Iwaniec, E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, J. Machnikowski: "Preparación de fibras de carbono dopadas con nanopartículas metálicas". *XII Congreso Nacional de Materiales*, Alicante, 2012, Libro de actas, ID: I4.



Novel coal-based precursors for cokes with highly oriented microstructures

P. Alvarez, N. Díez, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez*, M. Granda

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2011

Received in revised form 7 September 2011

Accepted 8 September 2011

Available online 20 September 2011

Keywords:

Anthracene oil

Coke

Microstructure

ABSTRACT

The suitability of new environmentally-friendly coal-based products for the preparation of cokes with a highly oriented microstructure is investigated. These products (AO-A and AO-B) are obtained from two different stages of the processing of an industrial anthracene oil. The composition and degree of polymerization determine their ability to produce cokes with highly oriented textures. The transformation of AO-A into a highly oriented coke requires pyrolysis temperatures of 450–460 °C, residence times of 8–20 h and a pressure of 5 bar, whereas AO-B, which is more polymerized, requires lower temperatures (420–440 °C) and shorter residence times (8 h) without the application of any external pressure. The larger extent of highly oriented microstructures present in cokes from AO-A is explained from the greater hydrogen transfer capacity during the coking process.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cokes with a preferential orientation in their microstructure (i.e. needle-like cokes) are in great demand because of their superb properties (e.g., thermal and electrical conductivity, stiffness, etc.). These premium cokes readily find application in the steel industry, since they are an essential raw material for making graphite electrodes, which are used in electric arc furnaces for metals smelting [1].

Feedstocks for the production of premium needle cokes are obtained from both petroleum and coal tar derivatives and include the distilled residues of low sulphur crudes, FCC-decant oil, naphtha cracked tar pitch and their blends [2–5]. Due to the great industrial demand for both feedstocks and cokes, a greater deal of effort has been devoted for reducing the production costs. To achieve this, the process employs additional materials such as low-cost by-products from coal and petroleum which, after an adequate pre-treatment (to favour the fluidity of the mesophase generated during the process and the gas evolution [6–8]), produce the necessary microstructural orientation. However, inconsistency in the composition and characteristics of the precursors may significantly affect the processing conditions and properties of the resultant coke.

We have recently reported on a low cost coal tar derivative, anthracene oil, that can be polymerized to produce a pitch-like material [9,10]. Anthracene oil is an industrial product that is readily available on the market and the quality and consistency of the

material obtained is guaranteed by the special distilling technology employed in its production. This makes anthracene oil a potential alternative for the production of different carbon materials at industrial scale. The special type of pitches obtainable from anthracene oil exhibit certain inherent characteristics, such as their low toxicity (compared to industrial coal-tar pitches), high beta resin content and total absence of particles and metals that make them easily transformable into cokes with highly oriented microstructure. Furthermore, the versatility of the processing conditions of anthracene oil gives rise to products with different composition and degree of polymerization, key issues in the development of mesophase and the orientation of the microstructure of the final coke.

This work explores the possibility of using two anthracene oil derivatives, obtained at different stages of the processing of anthracene oil, to produce cokes with highly oriented microstructure. The composition and pyrolysis behaviour of the two products are studied by elemental analysis, solubility tests, ¹H NMR spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results obtained are used to select an adequate coking procedure for each derivative. Green cokes are examined under polarized light microscopy and the different microstructures observed are quantified. A relationship between the optical texture and the experimental conditions used in the preparation of the cokes is established.

2. Experimental

2.1. Materials used

Two anthracene oil derivatives (AO-A and AO-B) were used as precursors for the preparation of the cokes. AO-A was obtained

* Corresponding author. Address: Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Department of Chemistry of Materials, P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain. Tel.: +34 985 11 89 78; fax: +34 985 29 76 62.

E-mail address: rosmenen@incar.csic.es (R. Menéndez).

by thermal oxidative treatment of industrial anthracene oil (coal tar fraction that distills between ~ 270 and ~ 400 °C). This treatment involves heating to ~ 240 – 260 °C in the presence of air (air/anthracene oil ratio of 0.18/1). AO-B was obtained by thermal treatment of AO-A at temperatures of ~ 400 °C. This second treatment is addressed to obtain a pitch with a targeted softening point of 110 °C. During this second treatment, the oxygen introduced in the previous step is reduced and the degree of polymerization of the components is higher [10].

2.2. Characterization of the anthracene oil derivatives

2.2.1. Elemental analysis

Carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur content of the samples was determined using a LECO-CHNS-932 elemental analyzer. Oxygen content was directly determined using a LECO-VTF-900 graphite furnace. Experiments were carried out with 1 mg of sample ground and sieved to <200 μm . The results were quoted as the mean of values from four determinations. In all the cases, the experimental error was $<0.5\%$ of the absolute value.

2.2.2. Solubility

Toluene insoluble (TI) content was determined according to the Pechiney B-16 (series PT-7/79 of STPTC). *N*-Methyl-2-pyrrolidinone insoluble (NMPI) content was determined in a similar way to that described for the quinoline insoluble (ASTM D2318 standard), but using *N*-Methyl-2-pyrrolidinone instead of quinoline.

2.2.3. Carbon yield

The carbon yield of the samples was determined according to Alcan method (ASTM D4715-87 standard).

2.2.4. Softening point

The softening point of the anthracene oil derivatives was determined using a Mettler Toledo instrument according to the ASTM standard D3104-87.

2.2.5. Liquid-state ^1H NMR spectroscopy

Experiments were carried out in a 400 MHz AMX Bruker NMR spectrometer, using sample solubilized in CDCl_3 in a proportion

of 20 wt.% and placed in a 5 mm NMR tube CDCl_3 . Tetramethylsilane (TMS) was used as the chemical shift reference.

2.2.6. Thermogravimetric analysis

TG/DTG curves were obtained by using a 2960 STD TA Instruments thermal analyzer. About 15 mg of sample (<200 μm of particle size), placed in a platinum crucible (2.8 mm height and 7.5 mm i.d.), was heated to 1000 °C at 10 °C min^{-1} under a nitrogen flow of 150 mL min^{-1} .

2.3. Preparation of the green cokes

About 300 g of AO-A, or AO-B, sieved and ground to <200 μm , was placed in an aluminium crucible (130 mm height and 58 i.d.), vertically positioned in a stainless steel autoclave and then pyrolyzed using a heating rate was 10 °C min^{-1} and following a multi-step procedure which experimental conditions are detailed in Fig. 1. The pyrolysis of AO-A required in all cases an initial pyrolysis step under a nitrogen pressure of 5 bar. This pressure was subsequently reduced to 1 bar (second pyrolysis step) and kept constant until the sample was cooled down to room temperature to yield the samples AO-A1, AO-A2, AO-A3. The application of an extra third step, consisting of a depressurization down to the atmospheric pressure and holding the temperature until cooling down, led to sample AO-A4. In the case of AO-B all pyrolysis steps were carried out under a nitrogen flow of 100 mL min^{-1} in similar batches to yield samples AO-B1, AO-B2 and AO-B3.

2.4. Polarized light microscopy of the anthracene oil-based green cokes

Samples of green cokes were embedded in epoxy resin and then ground, using two grades of silicon carbide paper (600 and 1200 grits), and polished successively with two grades of alumina solution (0.3 and 0.5 μm). Microscopy analysis was conducted using a Zeiss Axioplan microscope. The microscope was equipped with an adjusted eye-piece, one-wave retarder plate to record the optical texture of the samples and infinity-corrected oil immersion objectives of $5\times$ and $50\times$. Representative photographs of the samples were taken by using a Leica DC100 camera fitted to the microscope.

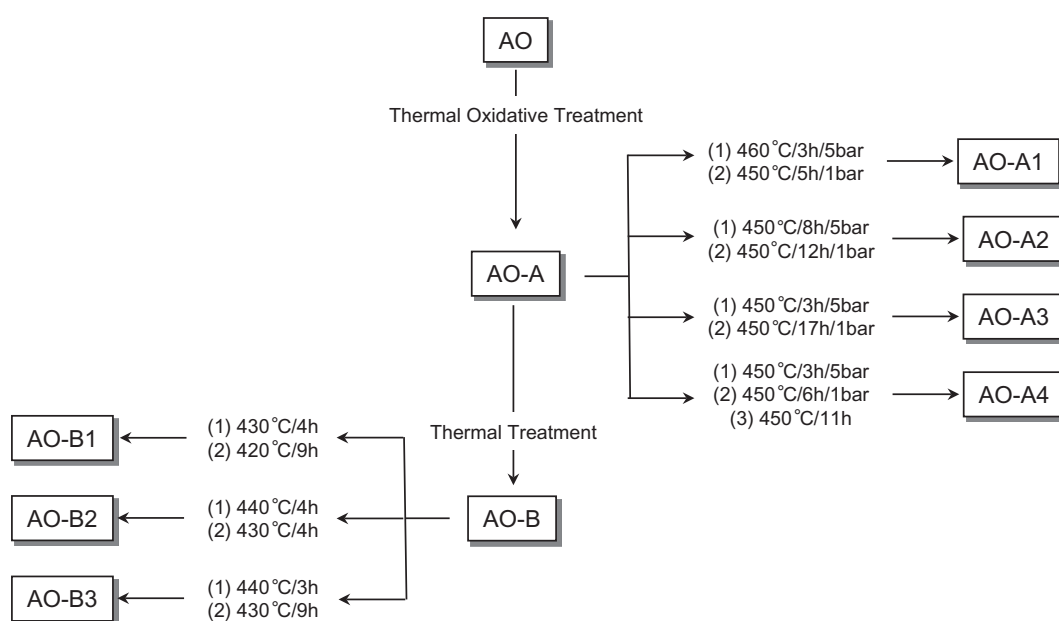


Fig. 1. Schematic illustration of the preparation of the anthracene oil-based pitches and green cokes.

Table 1
Nomenclature to describe the optical texture in the green cokes.

Category	Description of optical texture	Size		Optical texture index (OTI)
		Length (μm)	Width (μm)	
Iso	Isotropic	No optical activity		0
1	Fine-grained mosaic	<1.5		1
2	Medium-grained mosaic	1.5–5		3
3	Coarse-grained mosaic	5–10		7
4	Supra-mosaic	Aligned mosaics		10
5	Small domain	10–60		20
6	Domain	>60		30
7	Medium-flow anisotropy	<30	<5	7
8	Coarse-flow anisotropy	30–60	5–10	20
9	Flow domain anisotropy	>60	>10	30

The shape and size of the anisotropic units, observed as isochromatic areas, were quantified by polarized light microscopy according to the terms defined in Table 1 [11]. An optical texture index for each green coke was calculated using the formula:

$$OTI = \sum f_i \times (OTI)_i$$

where f_i represents the fraction of the anisotropic unit in the optical texture and $(OTI)_i$ the assigned factor for each anisotropic unit in the optical texture according to values reported in Table 1.

The quantification was performed on a series of green coke images, which were taken by polarized light microscopy using a magnification of 5×. The montage of the images resulted in a single image of the whole sample in which anisotropic units were examined to define the OTI value of each green coke. The results were quoted as the mean of values from three determinations. In all the cases, the experimental error was <1 vol.% of the absolute value of each individual optical component.

3. Results and discussion

The two anthracene oil derivatives used in this work (AO-A and AO-B) are the two main intermediates in a recently proposed procedure to transform anthracene oil (AO) into pitch, and are readily available at industrial scale. The first derivative, AO-A, is an oil obtained by the thermal oxidative treatment of AO. The subsequent thermal treatment applied to AO-A gave rise to AO-B, a pitch-like material with a softening point of 110 °C. As observed in Table 2, both derivatives exhibit characteristics that, initially, make them attractive as precursors for the preparation of coke with highly oriented microstructure. These characteristics include a low sulphur content (below 0.5 wt.%) and the absence of solid particles (ash and primary QI). However, their composition is very different, even

Table 2
Elemental composition and main characteristics of the anthracene oil derivatives.

Sample	Elemental analysis (wt.%)					C/H	SP	TI	NMPI	CY
	C	H	N	S	O					
AO-A	91.6	5.4	1.0	0.5	1.5	1.41	Oil	1	0	9
AO-B	93.3	4.5	1.1	0.5	0.6	1.73	110	23	3	51

C/H, carbon/hydrogen atomic ratio.

SP, Mettler softening point (°C).

TI, toluene insoluble content (wt.%).

NMPI, *N*-Methyl-2-pyrrolidinone insoluble content (wt.%).

CY, Alcan carbon yield (wt.%).

when they come from the same raw material (AO). This will have an effect on their further processing for obtaining highly oriented microstructures.

During the thermal oxidative treatment to produce AO-A, the oxygen causes an initial polymerization/condensation of the AO components, which is confirmed by the increase in the toluene insoluble material and carbon yield of AO-A (Table 2) with respect to AO (0 wt.% of TI and 0 wt.% of CY). At the same time, some oxygen is incorporated (1.5 wt.% for AO-A). This polymerization/condensation of the components progresses during the subsequent thermal treatment to produce AO-B, through the formation of molecular moieties able to generate a solid sample at room temperature (softening point of 110 °C), with a carbon yield much higher than that of AO-A (9 and 51 wt.% for AO-A and AO-B, respectively) as well as an increase in the solubility parameters up to 23 and 3 wt.% for TI and NMPI, respectively. This thermal treatment also produces a significant reduction in the oxygen content (down to 0.6 wt.%) as well as in the hydrogen content (5.4 and 4.5 wt.% for AO-A and AO-B, respectively). The type of hydrogen may affect the fluidity of the reaction media, the development of the mesophase and, therefore, the microstructure of the final coke. The ¹H NMR analysis of AO-A and AO-B shows structural differences between both samples. Thus, the higher Har/Hal ratio of AO-B (Table 3) suggests that the polymerization/condensation reactions involved in the thermal treatment occur at the expenses of the aliphatic hydrogen. Moreover, the type of this hydrogen is not the same in both samples. Based on works carried out by others, the ¹H NMR spectral regions can be analyzed by dividing the spectra into regions according to the nature of each type of hydrogen (see Table 2) [12]. As it can be seen, AO-A exhibits higher proportion of aliphatic hydrogen and, in particular, those which are located in methyl or methylene α to an aromatic ring and α to an aromatic ring (Ha), in methyl or methylene α to an aromatic ring which can be attached in γ to an aromatic ring (Hα1) and in methyl or methylene β to an aromatic ring (Hβ1). It can be also noted that AO-B not only exhibit higher amount of aromatic hydrogen but also higher proportion of aromatic hydrogen in sterically hindered positions, in angular PAH's in very pericondensed PAH's or next to heteroatoms or H-N (higher proportion of Har2/Har1).

These results suggest that the polymerization/condensation reactions involved in the thermal treatment of AO-A to give rise to AO-B occur with the consumption of oxygen and aliphatic hydrogen leading to a polymerized product composed by highly aromatic and sterically hindered molecules.

It is expected that these differences in composition will affect the pyrolysis behaviour of the samples. The coking conditions will be therefore settled for each individual precursor according to its behaviour.

3.1. Microstructure of green cokes from AO-A

The experimental conditions required for the preparation of coke with highly oriented microstructure will be selected from the data obtained from the pyrolysis behaviour of the parent product AO-A. The thermogravimetric analysis (Fig. 2) shows that AO-A undergoes a significant removal of volatiles in a short range of temperatures (between 200 and 400 °C), the carbonaceous residue being <10 wt.% at temperatures above 400 °C. This indicates the convenience of using pressure during pyrolysis in order to mitigate the elimination of gases and to increase the yield of the process.

To determine the optimum conditions for mesophase formation and development, some preliminary experiments were carried out. The pyrolysis of AO-A at 460 °C/3 h/5 bar gave rise to a product with some incipient mesophase, in the form of microspheres (Fig. 3a, position A). A slight increase in the temperature and/or residence time (e.g., 460 °C/5 h/5 bar) resulted in a non-plastic

Table 3
¹H NMR analysis of the anthracene oil derivatives.

Sample	Har		Har2/Har1	Hal						<i>I_{Ar}</i>
	Har2	Har1		Hf	Ha	Hα1	Hβ2	Hβ1	Hγ	
AO-A	0.068	0.790	0.086	0.004	0.037	0.085	0.006	0.009	0.000	6.1
AO-B	0.088	0.798	0.110	0.025	0.025	0.050	0.010	0.005	0.000	7.8

Har, aromatic hydrogen.

Har2, aromatic hydrogen in sterically hindered position, in angular PAHs, in very pericondensed PAHs or next to heteroatoms.

Har1, other aromatic hydrogen.

Hal, aliphatic hydrogen.

Hf, aliphatic hydrogen in methylene α to two aromatic rings.

Ha, aliphatic hydrogen in methyl or methylene α to an aromatic ring and β to an aromatic ring.

Hα1, aliphatic hydrogen in methyl or methylene α to an aromatic ring which can be attached in γ to an aromatic ring.

Hβ2, alicyclic hydrogen β to two aromatic rings.

Hβ1, aliphatic hydrogen in methyl or methylene β to an aromatic ring.

Hγ, aliphatic hydrogen in methyl or methylene γ to an aromatic ring.

I_{Ar}, Aromaticity index (Har/Hal).

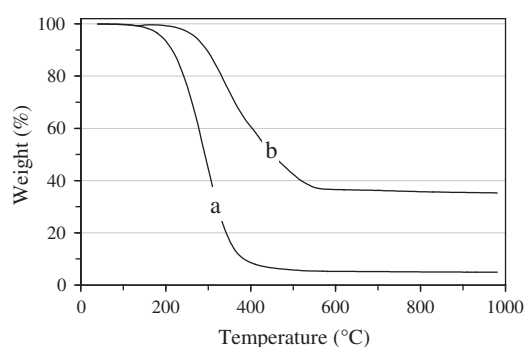


Fig. 2. Thermogravimetric curves of the (a) AO-A and (b) AO-B.

product (Fig. 3b) with a poor microstructural orientation. This suggests that, once the formation of mesophase initiates, it rapidly progresses leading to a non-plastic and poorly oriented material.

In order to improve the microstructural orientation of the cokes from AO-A, the experimental conditions were modified to favour the fluidity of the mesophase and the gas evolution during the process, which are two main factors in the whole process [13,14]. The idea is to extend the temperature zone of maximum fluidity which would result in a better orientation of the microstructures [15]. Bearing this in mind, AO-A was pyrolyzed in two consecutive steps. The first step, carried out under a nitrogen pressure of 5 bar, led to the formation of large macromolecules and/or incipient mesophase, especially in the form of small microspheres, whereas the

second step, carried out under milder conditions (lower temperature and pressure), favoured the growth and orientation of the mesophase. A summary of the conditions used and the optical textures of the green cokes obtained are shown in Table 4 and Fig. 4, respectively.

The two-step procedure used in this work improves the microstructural orientation of the green cokes in all cases. The quantification of the main microstructural features was made according to the OTI values, known to be good indicators of the microstructural orientation of the cokes which directly correlates with the thermal expansion coefficients of the resultant cokes [16]. The values obtained varied from 25.05 to 26.97 (Table 4), well inside the range of those reported for other cokes exhibiting highly oriented microstructure [11].

It should also be mentioned that prolonged residence times in the second step of the pyrolysis (AO-A3, OTI of 26.97) gave rise to green cokes with a higher OTI values than when the prolonged residence time is applied in the first step (AO-A2, OTI of 26.31). Additionally, total depressurization during the second step led to a green coke with a lower OTI value (AO-A4, OTI of 25.89) than when this step was carried out at 1 bar of nitrogen pressure (AO-A3, OTI of 26.97). These facts could be related with the proper percolation of the gas bubbles that deforms the planar liquid–crystal components and causes their arrangement into an uniaxial geometry characteristic of a precursor of coke with highly oriented microstructure, that is, at the specific point of solidification and with a proper extent [17]. Before or after this specific point, the evolution of gases was found to be detrimental for the formation of a coke with highly oriented microstructure [18].

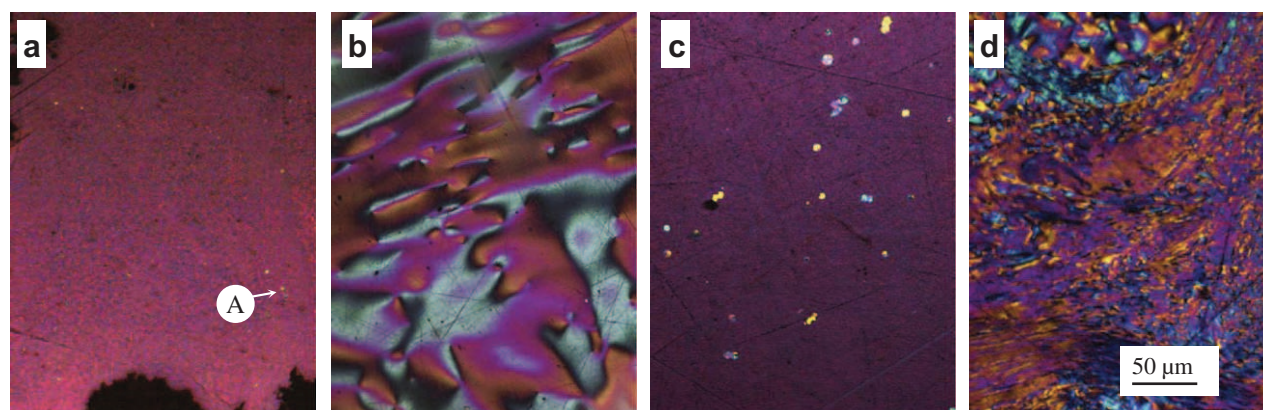


Fig. 3. Polarized light micrographs of the pyrolysis products obtained from AO-A at (a) 460 °C/3 h/5 bar, (b) 460 °C/5 h/5 bar and from AO-B at (c) 440 °C/4 h, (d) 440 °C/6 h, showing representative microstructure orientation.

Table 4
Experimental conditions, yield of the process and optical texture index of the semi-cokes prepared from AO-A and AO-B.

Sample	Treatment	PY	Optical texture (vol.%)											OTI
			Iso	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
AO-A1	460 °C/3 h/5 bar + 450 °C/5 h/1 bar	26	1	3	1	3	0	13	19	4	6	50	25.05	
AO-A2	450 °C/8 h/5 bar + 450 °C/12 h/1 bar	32	0	1	0	6	0	7	25	4	4	53	26.31	
AO-A3	450 °C/3 h/5 bar + 450 °C/17 h/1 bar	30	0	1	0	3	0	3	15	5	6	67	26.97	
AO-A4	450 °C/3 h/5 bar + 450 °C/6 h/1 bar + 450 °C/11 h	28	1	1	0	1	0	12	13	3	14	55	25.89	
AO-B1	430 °C/4 h + 420 °C/9 h	67	28	0	4	2	0	17	12	5	0	32	–	
AO-B2	440 °C/4 h + 430 °C/4 h	55	0	0	2	8	0	21	24	8	7	30	22.98	
AO-B3	440 °C/3 h + 430 °C/9 h	65	7	1	4	3	0	20	18	0	6	43	–	

PY, process yield (wt.%).

Iso, isotropic material.

OTI, optical texture index.

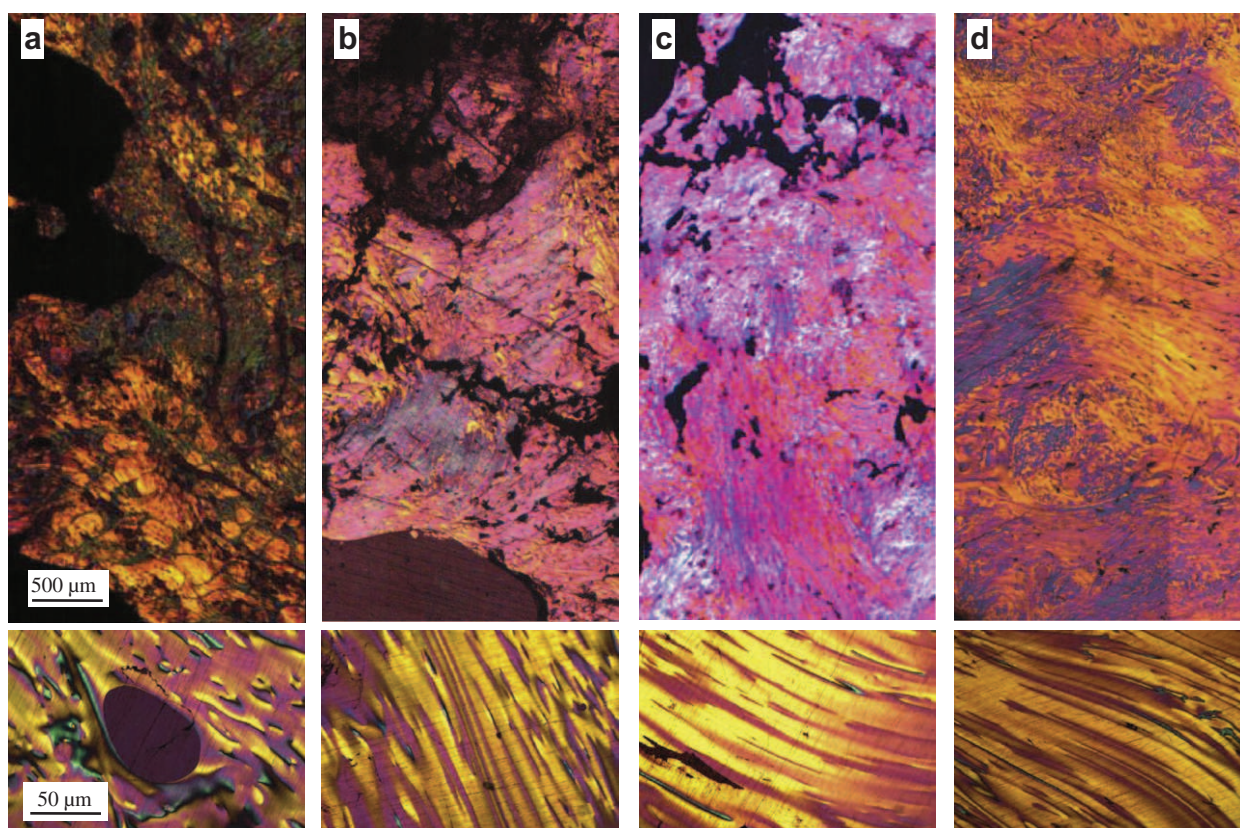


Fig. 4. Polarized light micrographs of the green cokes (a) AO-A1, (b) AO-A2, (c) AO-A3 and (d) AO-A4.

3.2. Microstructure of green cokes from AO-B

The pyrolysis behaviour of AO-B, determined by thermogravimetric analysis, substantially differs from that observed in AO-A. The thermogravimetric curve of AO-B (Fig. 2) indicates that this sample generates coke with a relatively high yield at atmospheric pressure (carbon yield of ~40 wt.% at 1000 °C). Taking into account that this sample includes in its preparation an additional thermal treatment compared to AO A, the possibility to produce green cokes avoiding the use of pressure (milder conditions than AO-B) is an advantage. For this sample, the initiation of mesophase occurs at about 440 °C, with a residence time of 4 h (Fig. 3c). However, increasing the reaction time in two more hours, the resultant green coke rapidly progresses to a green coke with a poorly oriented microstructure (Fig. 3d) [19]. Again and similarly to AO-A, the further uniaxial orientation of this liquid crystal structures formed in AO-B can be improved by modifying the coking conditions. The

conditions applied to produce the green cokes are summarized in Table 4.

Temperatures between 430 and 440 °C and residence times shorter than 8 h are sufficient to form anisotropic green cokes with improved oriented microstructures (AO-B2, Fig. 5b). Less severe reaction conditions led to samples AO-B1 and AO-B3 which still contain unreacted pitch in the amounts of 28 and 7 vol.% respectively, as established from the quantification of the isotropic material.

The process yield of the green coke AO-B2 was 55 wt.% (Table 4), higher than the yield of green cokes obtained from AO-A at all the studied conditions. This must be due to the extra thermal treatment at which AO-B was subjected during its preparation. The quantification of the microstructural features of the green coke AO-B2 shows an OTI value of 22.98, in the range of cokes with highly oriented texture [17] and lower than those obtained for cokes from AO-A. It is not possible to quantify the OTI in samples

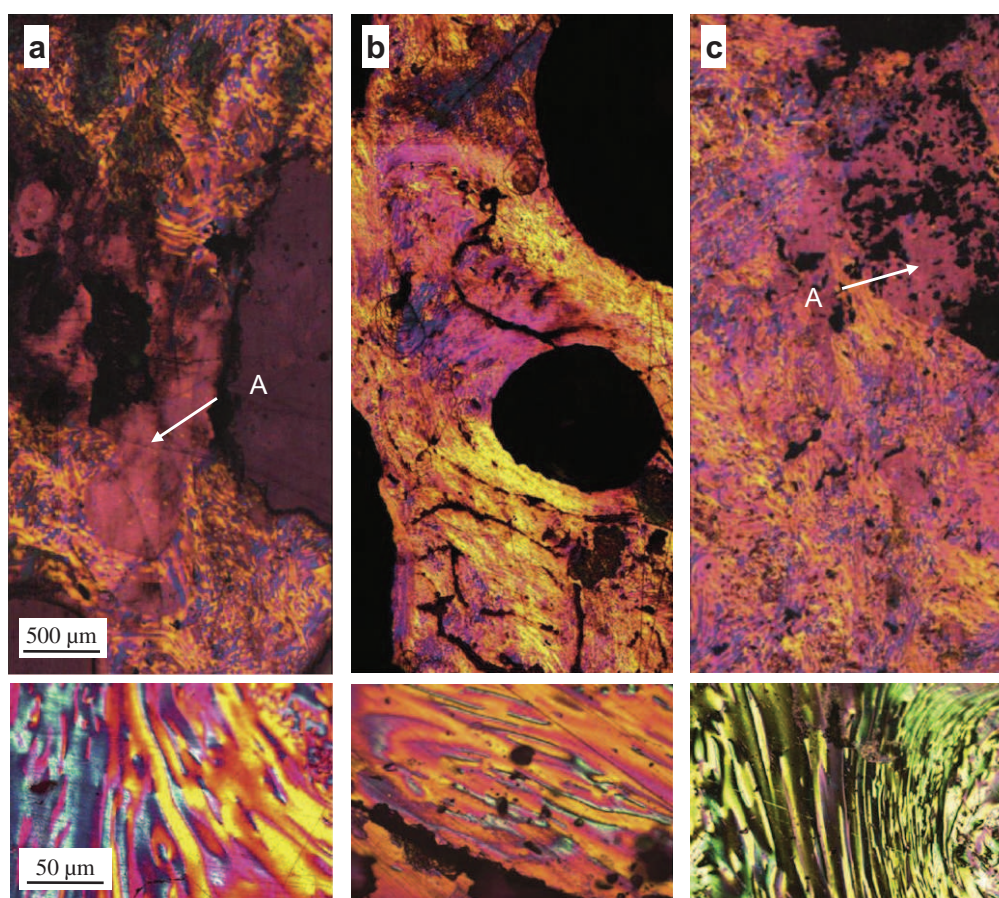


Fig. 5. Polarized light micrographs of the green cokes (a) AO-B1, (b) AO-B2 and (c) AO-B3.

AO-B1 and AO-B3 as both still contain certain amount of partially reacted material (isotropic, Fig. 5a and c; position A). It can be also observed that AO-B3 exhibits a large proportion of flow domains (number nine in Table 4) and similar or even lower proportion of mosaic-like structures (numbers 1–4 in Table 4). It seems therefore that an initial temperature of 440 °C during 3 h (to favour the initial formation of mesophase) followed by longer residence times (higher than 9 h) at slightly lower temperature (430 °C) may contribute to enhance the quality of the green cokes to be obtained from AO-B. The lower temperature during the second step of the pyrolysis (once the mesophase is initiated) allowed the development of more oriented bulk mesophase through the moderation of the pyrolysis reactions [20].

Comparing the capability of both precursors to form longer range orientations of the microstructures, it can be stated that, despite the more rigorous experimental conditions required for AO-A, this sample is able to attain higher degree of microstructural orientation than AO-B, under the experimental conditions used (higher OTI values, Table 4). This behaviour can be related with the ability of AO-A to transfer hydrogen during pyrolysis, which contributes to the enlargement of the size of the optical texture in the coke. Hydroaromatic rings and naphthenic rings in hydroaromatic moieties, which are more abundant in AO-A (Table 2), are considered to be the main hydrogen donor groups [15]. On the other hand, oxygen acceptor sites are thought to deplete the supply of donor hydrogen and leave radicals free to recombine. The thermal reactivity of the samples will be, therefore, dependent on both the amount of reactive species and the ability of the samples to stabilize free radicals by hydrogen transfer. Bearing this in mind, it seems apparent that the capability of hydrogen transfer in AO-A will determine the reactivity of this derivative during the coking

process. This effect could be also enhanced by the use of pressure required during the pyrolysis of AO-A.

4. Conclusions

Anthracene oil derivatives, obtained at different stages of anthracene oil processing to produce pitch-like materials, can be transformed into cokes with highly oriented microstructure. The stage at which the precursors are obtained greatly affects their pyrolysis behaviour and, therefore, the microstructural orientation of the resultant cokes. Thus, the production of high quality cokes would require severer pyrolysis conditions when using the derivative with the lower degree of processing (AO-A). However, the higher hydrogen transfer capacity of this derivative favours the development of microstructures with longer range orientations.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding for the European Union's Research Fund for Coal and Steel research programme under Grant Agreement number RFCR-CT-2009-00004. The MICINN (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050, MAT2010-16194, and Ramon y Cajal research contract of Dr. P. Álvarez) is also acknowledged.

References

- [1] Hackley RC. Manufacture of graphitizable petroleum coke. US patent 2922755 1960.
- [2] Shea Jr SL. Production of coke from petroleum hydrocarbons. Great Lakes Carbon Co. US patent 2775549 (1959), Chem Abstr 1957;51:5392d.

- [3] Stokes CA, Guercio VJ. Feedstocks for carbon black, needle coke and electrode pitch. *Erdol Kohle-Erdgas-Petrochemie* 1985;38:31–4.
- [4] Scott CB, Folkins HO. Effects of major processing variables on carbonization. *J Met* 1972;24:111.
- [5] Mochida I, Oyama T, Korai Y, Qing Fei Y. Study of carbonization using a tube bomb: evaluation of lump needle coke, carbonization mechanism and optimization. *Fuel* 1988;67:1171–81.
- [6] Zhang HP. Formation mechanism of needle coke from heavy aromatic hydrocarbons. *Tansu jishu* 2004;23:28–33.
- [7] Mochida I, Fujimoto K, Oyama T. In: Thrower PA, editor. *Chemistry and physics of carbon*, New York: Marcel Dekker; 1994. p. 111–212.
- [8] Rodriguez-Reinoso F, Santana P, Romero Palazon E, Diez MA, Marsh H. Delayed coking: industrial and laboratory aspects. *Carbon* 1998;36:105–16.
- [9] Alvarez P, Granda M, Sutil J, Menéndez R, Fernández JJ, Viña JA, et al. Characterization and pyrolysis behaviour of novel anthracene oil derivatives. *Energy Fuel* 2008;22:4077–86.
- [10] Alvarez P, Granda M, Sutil J, Santamaría R, Blanco C, Menéndez R, et al. Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil. *Environ Sci Technol* 2009;43:8126–32.
- [11] Oya A, Qian Z, Marsh H. Structural study of cokes using optical microscopy and -ray diffraction. *Fuel* 1983;62:274–8.
- [12] Díaz C, Blanco CG. NMR: a powerful tool in the characterization of coal tar pitch. *Energy Fuels* 2003;17:907–13.
- [13] Hoover DS, Davis A, Perrota AJ, Spackman W. In: *Extended abstracts 4th biennial conference on carbon*. American Carbon Society. 1979. p. 393.
- [14] Brooks JD, Taylor GH. In: Walker Jr PL, Thrower PA, editors. *Chemistry and physics of carbon*, New York: Marcel Dekker; 1968. p. 243.
- [15] Yokono T, Marsh H, Yokono M. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitch:¹ H NMR study of hydrogen transfer to anthracene. *Fuel* 1981;60:607–11.
- [16] Mochida I, Korai Y, Oyama T. Semi-quantitative correlation between optical anisotropy and CTE of needle-like coke grains. *Carbon* 1987;25:273–8.
- [17] Mochida I, Maeda K, Takeshita K. Structure of anisotropic spheres obtained in the course of needle coke formation. *Carbon* 1977;15:17–23.
- [18] White JL. In: Deviney ML, ÓGrady TM, editors. *Petroleum derived carbons*. ACS symposium series no. 21. American Chemical Society. 1976. p. 287.
- [19] Alvarez P, Sutil J, Santamaria R, Blanco C, Menendez R, Granda M. Mesophase from anthracene oil-based pitches. *Energy Fuels* 2008;22:4146–50.
- [20] Mochida I, Qing Fei Y, Korai Y, Fujimoto K, Yamashita R. Carbonization in the tube bomb leading to needle coke: III. carbonization properties of several coal-tar pitches. *Carbon* 1989;27:375–80.



Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation

Noel Díez, Patricia Álvarez*, Ricardo Santamaría, Clara Blanco, Rosa Menéndez, Marcos Granda

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. P.O. Box 73. 33080-Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2011

Received in revised form 15 September 2011

Accepted 26 September 2011

Available online 4 November 2011

Keywords:

Anthracene oil

Isotropic pitch

Carbon fibre

Melt-spinning

ABSTRACT

This paper demonstrates the suitability of a new environmentally friendly pitch, obtained from anthracene oil, for the preparation of isotropic carbon fibres. The pitch exhibits an adequate thermal behaviour and it is free of solid particles. Green carbon fibres were prepared by means of a melt-spinning process with no filtering step, and subsequent stabilisation and carbonisation. For the optimisation of the melt-spinning process, the influence of the spinning temperature, extrusion pressure, spinneret hole size, winding speed and the interrelationship of these factors upon the microstructure and diameter of the fibres was studied. High winding speeds (250 cm s^{-1}), in combination with a large spinneret hole size ($500 \mu\text{m}$) and low extrusion pressures (1 bar), led to high quality isotropic carbon fibres with diameters as low as $\sim 15 \mu\text{m}$ and a tensile strength of $> 1100 \text{ MPa}$ which fulfil the requirements for their application as standard isotropic carbon fibres.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pitch-based carbon fibres are versatile materials that, depending on the precursor used and the properties exhibited, can be classified into two kinds; (i) high performance carbon fibres (mesophase pitch-based carbon fibres) which exhibit superb properties, such as an enhanced thermal behaviour, and are used for high-tech performance applications [1–3] and (ii) general purpose carbon fibres (isotropic pitch-based carbon fibres) which exhibit more modest properties, and are used as reinforcement in composites or as raw material for the preparation of highly porous materials [4–7]. In terms of volume of production, isotropic pitch-based carbon fibres are produced on a wide scale, due to the comparatively low cost of manufacturing. Furthermore, it is predicted that the production of isotropic carbon fibres will increase in the future in order to satisfy the increasing demand.

Isotropic pitch-based carbon fibres are usually produced by melt-spinning [8]. One of the most important factors to be taken into account in their preparation is the specific characteristics of the precursors, in particular their softening point, carbon yield or the presence of solid particles including mesophase micron spheres [5,9]. The use of commercial pitches (coal-tar and petroleum) as carbon fibre precursor usually requires certain pre-treatments in order to adjust some of their characteristics [10]. This is because these pitches

are mainly produced for their use as binder and impregnating agents in aluminium and graphite industries.

In this context, we recently reported the preparation of new pitches with enhanced properties from coal-liquids (i.e. anthracene oil). Industrial anthracene oil, obtained as a distillation fraction from coal tar, can be employed as raw material for the preparation of pitches on an industrial scale, since it is readily available (it represents $\sim 30 \text{ wt.}\%$ of coal tar) and its production is chemically consistent (all anthracene oils are composed of polycyclic aromatic hydrocarbons of 3–5 rings [11]). This raw material is considered nowadays a good alternative for producing pitches, with a controllable softening point, a high carbon yield and without solid particles [12]. Among the unique characteristics of these pitches is their low environmental impact, derived from the low content in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) catalogued as potential carcinogenic [13]. Furthermore, the preparation process (oxidative thermal condensation followed by thermal treatment) is highly versatile as it enables parameters such as the softening point of the pitch, to be easily controlled during the final steps of the preparation procedure [14]. This allows direct adjustment of the precursor characteristics during the process, making it unnecessary to apply additional pre-treatments that are usually required when standard coal-tar pitch and petroleum pitches are used as carbon fibre precursors. Thus, the versatility of anthracene oil processing allows the preparation of isotropic pitches with different softening points and mesophase pitches with a suitable plasticity and a controlled microstructure from the same precursor [15]. All these reasons explain the interest in anthracene oil-based pitches as new precursors for carbon fibres, which, to the best of our knowledge, have not yet been studied.

* Corresponding author at: Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Department of Chemistry of Materials, P.O. Box, 33080-Oviedo, Spain. Tel.: +34 985 11 89 78; fax: +34 985 29 76 62.
E-mail address: par@incar.csic.es (P. Álvarez).

In the present work, we have studied the feasibility of using novel anthracene oil-based pitches for the preparation of isotropic carbon fibres at laboratory scale. The pitch preparation procedure was first adjusted to achieve a softening point of ~ 250 °C. The main goals of the study are: (i) To characterise the anthracene oil-based pitch in order to determine the parameters that are relevant to its subsequent transformation into a carbon fibre (e.g., composition and pyrolysis behaviour) and (ii) to determine and optimise the main variables (spinning temperature, extrusion pressure, spinneret hole size and winding speed) that most affect the melt-spinning process. After stabilisation and carbonisation, the mechanical properties of the fibres (i.e., tensile strength) are determined.

2. Experimental

2.1. Raw materials

The carbon fibre precursor used in this work is an isotropic anthracene oil-based pitch (AOP) supplied by Industrial Química del Nalón, S.A. This pitch was obtained from anthracene oil [12] by a recently reported procedure consisting of oxidative thermal condensation and subsequent thermal treatment/distillation. In this work, this second processing step was adjusted until the desired softening point was reached (~ 250 °C).

2.2. Characterisation of the carbon fibre precursor

The anthracene oil-based pitch was characterised in terms of elemental composition (using a LECO-CHNS-932 micro-analyzer and a LECO-VTF-900 furnace coupled to the micro-analyzer), softening point (ASTM D3104 standard) and Fourier-transformed infrared spectroscopy (using a Nicolet Magna IR-560 spectrometer equipped with a mercury–cadmium telluride detector operating at 4 cm^{-1} at an average of 256 scans). The toluene insolubles (TI) were calculated according to the Pechiney B-16 (series PT-7/79 of STPTC) standard. The N-methyl-2-pyrrolidinone insolubles (NMPI) were determined following the ASTM D2318 standard for quinoline insolubles, but using N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) instead of quinoline.

The PAH analysis was determined by gas chromatography (GC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) following standard procedures described elsewhere. Quantitative analyses were performed in an HP chromatograph fitted with an HP-1 capillary column (cross-linked methyl siloxane column) and an FID detector. $1\ \mu\text{l}$ volume of sample was injected in splitless mode and the oven temperature was increased from 50 to 280 °C at 4 °C min^{-1} . Hydrogen was used as the carrier gas at a flow rate of 35 ml min^{-1} . The injector and detector temperatures were 315 and 300 °C, respectively. The 16 PAH species catalogued as U.S. Environmental Protection Agency (EPA) priority pollutants were analysed and the benzo[a]pyrene equivalents (BaP_{eq}) calculated according to the procedure described elsewhere [13].

The thermal stability of the pitch was studied by means of a standard industrial test. The pitch was heated up to 45 °C above its softening point for 20 h in an airtight device. The softening point of the product was then measured and compared with that of the parent pitch.

2.3. Carbon fibre preparation

Carbon fibres were prepared using anthracene oil-based pitch (AOP) as precursor. The fibres were melt-spun in a stainless steel reactor, equipped with stainless steel spinnerets of diameter 300 and 500 μm (Fig. 1). The spinning temperatures chosen ranged within the range of 260 to 285 °C. Once the spinning temperature was optimised, different nitrogen extrusion pressures (from 1 to 5 bar) and winding speeds (from 50 to 250 cm s^{-1}) were used to obtain fibres of different diameters.

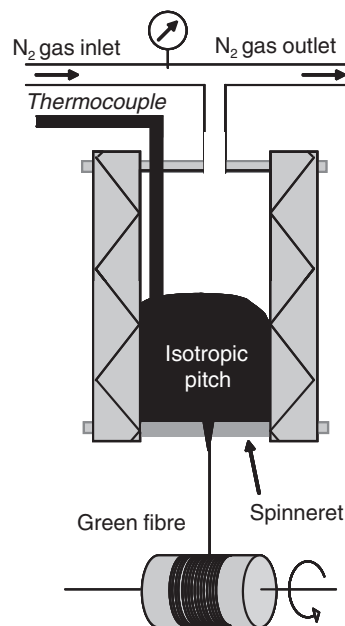


Fig. 1. Schematic diagram of the melt-spinning apparatus.

The green fibres were stabilised in an oven under an air flow of 20 L h^{-1} , using the following multi-step program: heating at 1 °C min^{-1} from room temperature to 150 °C, maintaining this temperature for 4 h, and then heating at 1 °C min^{-1} to 160, 180, 200, 220, 250 and 270 °C, with 1 h of residence time at each of these temperatures. The stabilised fibres were then carbonised in a horizontal furnace, under a nitrogen atmosphere, at 1 °C min^{-1} to 900 °C and 30 min of residence time at this temperature.

2.4. Carbon fibre characterisation

The texture and the diameter of the green, stabilised and carbonised fibres were studied by scanning electron microscopy (SEM). The tensile strength of the carbon fibres was measured according to the ASTM D3379-75 Standard for single-filament materials.

3. Results and discussion

3.1. Suitability of anthracene oil-based pitch as a carbon fibre precursor

The preparation of carbon fibres from pitches usually involves a melt-spinning procedure, followed by the stabilisation and carbonisation of the green fibres. An initial pre-treatment of the parent pitch is usually required in order to tailor the properties of the pitch prior to melt-spinning [16]. A detailed characterisation of the pitch is therefore necessary in order to determine whether any adjustment is necessary. This is of special interest in the case of this new anthracene oil-based pitch (AOP) which is produced from anthracene oil by means of an original synthetic procedure (an initial step of oxidative thermal condensation to form an intermediate product that is subsequently subjected to thermal treatment).

This anthracene oil-based pitch comprises a series of characteristics that makes it highly suitable as a precursor for the preparation of carbon fibres (Table 1). The pitch is totally ash free due to its origin (a coal tar distillation fraction) [17]. Therefore, its toluene and N-methyl-2-pyrrolidinone insoluble contents (TI and NMPI, respectively) are due exclusively to the presence of molecules with a high grade of condensation, which makes them insoluble in these solvents. Moreover, we have recently shown that the procedure developed for these pitches was designed to allow a certain control of their

Table 1
Properties of the anthracene oil-based pitch.

Sample	Elemental analysis (wt.%)					I_{Ar} ¹	Ash ²	TI ³	NMPI ⁴	SP ⁵
	C	H	N	O	S					
AOP	93.3	4.1	1.4	0.8	0.4	0.65	0.0	58	23	247

¹ Aromaticity index determined by FTIR.

² Ash content (wt.%).

³ Toluene insoluble content (wt.%).

⁴ N-methyl-2-pyrrolidinone insoluble content (wt.%).

⁵ Mettler softening point (°C).

properties (e.g., softening point). Taking advantages of this fact, it was now adjusted the second step of the procedure to produce a pitch with a high softening point (~250 °C), enabling it to reach similar values to those of standard isotropic pitches used as carbon fibre precursors without further pretreatments.

The resultant pitch (AOP) is mainly composed of carbon (>93%) and, to a lesser extent, hydrogen, nitrogen and oxygen. The hydrogen is mainly aromatic, as indicated by the high aromaticity index of the pitch components. The low oxygen content (0.8 wt.%) proves that the oxygen groups introduced during the oxidative thermal condensation step were successfully removed during the subsequent thermal treatment. Another important feature is the low sulphur content of this pitch (less than 0.4 wt.%).

The low toxicity is also one of the main characteristic of the AOP. The amount of the 16 PAH's catalogued as genotoxic by the EPA (US Environmental Agency [13]) accounts for 197 g kg⁻¹ in AOP. Its relative carcinogenicity (which is known to be a better estimation of the potential toxicity on human health) was determined in terms of the amount of benzo[a]pyrene in pitch (7.78 g kg⁻¹) and benzo[a]pyrene equivalents (BaPeq, 16.98 g kg⁻¹). Compared to those obtained for a standard pitches [12] (Benzo[a]pyrene of 10.8 g kg⁻¹ and BaPeq of 28.2 g kg⁻¹) it can be concluded that the industrial use of this anthracene oil-based pitch as carbon fibre precursor is highly interesting not only due to its inherent characteristics (e.g., absence of particles) but also due to environmental concerns [18–20].

Thermogravimetric analysis is a useful technique that provides relevant information about the most suitable spinning and stabilisation conditions for the production of the green fibres. An example is the carbonaceous residue that the pitch generates through carbonisation and the temperature range within which the pitch loses weight. The results of this analysis are shown in Fig. 2. It can be seen that below ~350 °C, weight loss is negligible (<3 wt.%) which is to be expected of a pitch with a low volatiles content. Weight loss, which mainly occurs between ~350 and ~600 °C, yields a carbonaceous residue at 1000 °C of 62 wt.%. These results indicate that the pitch could be heated above its softening point (required step for melt-spinning the pitch) up to ~350 °C without undergoing any significant loss of volatiles. In addition, the high carbon residue obtained

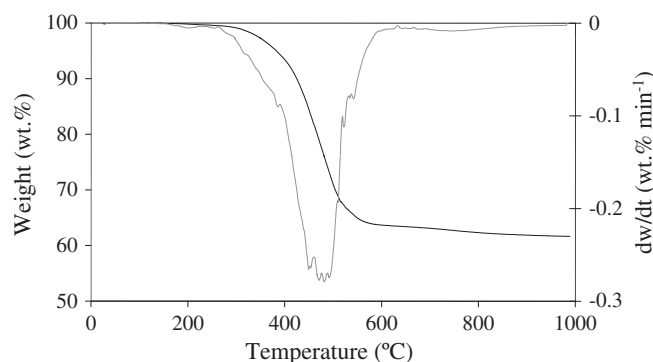


Fig. 2. Thermogravimetric curves of the anthracene oil-based pitch.

at 1000 °C indicates that this pitch has the capability to retain carbon at high temperatures.

The thermal stability of the precursor was studied according to the industrial procedure described in the Experimental section. After 20 h at 292 °C, the softening point of the pitch increased by only 0.5 °C. Furthermore, the thermogravimetric curve of the pitch after the test exhibited virtually the same pattern than that of AOP (shown this later in Fig. 2) indicating that the pyrolysis behaviour of the pitch had not undergone any significant change during the experiment.

From these results it can be inferred that this anthracene oil-based pitch would be especially suitable for its use as a carbon fibre precursor.

3.2. Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch

Having established that anthracene oil-based pitches do not require any pre-treatment prior to melt-spinning, we next set out to evaluate the feasibility of melt-spinning this pitch. For this purpose, a laboratory-scale apparatus that uses nitrogen pressure to extrude the pitch through a mono-hole spinneret (Fig. 1) was employed.

Among the parameters involved in the pitch melt-spinning process, spinning temperature, extrusion pressure, winding speed and spinneret hole size are the most important, requiring optimisation and will be analysed in detail [21,22].

3.2.1. Effect of spinning temperature

The first parameter to be optimised was the spinning temperature, which is directly related to the softening point of the pitch [21]. When the spinning temperature is too low, extrusion of the pitch through the spinneret cannot take place. On the other hand, if the spinning temperature is too high, the extruding jet of material may break up into drops. Establishing the minimum temperature for correct spinning (carbon fibres free of surface defects) is therefore of the utmost importance.

Spinning was carried out at different temperatures (Table 2) using a 300 μm monohole spinneret, a nitrogen extrusion pressure of 5 bar and a winding speed of 250 cm s⁻¹.

The results show that extrusion of the pitch only occurs at temperatures above 260 °C, and that spinning temperatures higher than 265 °C are necessary to achieve a continuous flow of pitch through the spinneret.

Examination of the green fibres by SEM (Fig. 3) revealed that only spinning temperatures higher than 280 °C (~30 °C above their softening point) lead to green fibres with smooth and defect-free surfaces (Fig. 3a). Below this temperature (Fig. 3b, position A) the presence of defects on the surface of the fibres was detected.

3.2.2. Effect of extrusion pressure and winding speed on the diameter of the green fibres

The amount of sample that is extruded through the spinneret hole per unit of time was determined by the nitrogen pressure applied (at

Table 2
Spinning temperatures and surface appearance of green fibres observed by means of SEM.

Th ¹	ΔTh ²	Surface ³
260	13	–
265	18	Defects
270	23	Defects
275	28	Defects
280	33	No defects
285	38	No defects

¹ Spinning temperature (°C).

² Difference between the spinning temperature and the pitch softening point (°C).

³ Surface appearance of the green fibre observed by SEM.

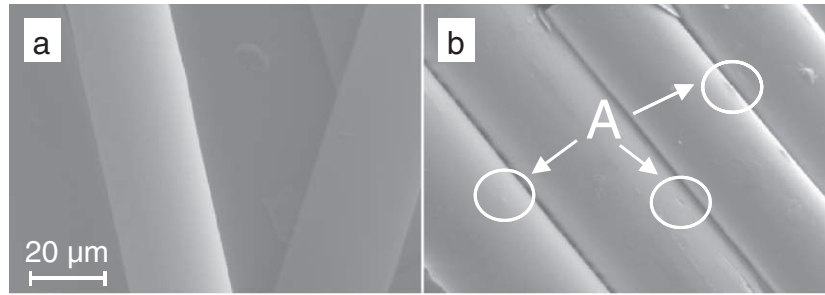


Fig. 3. SEM images of green fibres spun at (a) 280 and (b) 275 °C.

a fixed hole size). The diameter of the green fibres obtained is affected by this nitrogen pressure and by the winding speed applied. If the winding speed is too low for a certain extruded amount of pitch, the required tensile stress of the filament is not reached and this may lead to the formation of drops of pitch [21]. On the other hand, if the winding speed is too high for a certain extruded amount of pitch, the internal tensile stress of the filament exceeds the tensile strength of the material and the filament will break as a result of cohesive fracture.

In order to study the effect of these two parameters (extrusion pressure and winding speed) on the diameter of the green fibres, several experiments were carried out using different nitrogen pressures (3 to 5 bar) and winding speeds (50 to 250 cm s⁻¹), while the spinning temperature (280 °C) and spinneret hole size (300 µm) were kept constant (Fig. 4).

The results show that only nitrogen pressures between 3 and 5 bar allow a continuous flow of pitch resulting in correctly spun fibres. Thus, whereas nitrogen pressures lower than 3 bar fail to produce extrusion of the pitch, pressures higher than 5 bar do not allow the pitch to be stretched and wound correctly.

Variation in the diameter of the green fibres with the winding speed confirms that the fibre diameter decreases with the increase in winding speed, possibly because the filament is more easily stretched. It was also observed that an increment in extrusion pressure does not exert any significant influence on the average diameter of the extruded fibres.

The thinnest fibres (average diameter of ~25 µm) were obtained at a nitrogen pressure of 3 bar and a winding speed of 250 cm s⁻¹.

3.2.3. Effect of spinneret hole size

The spinneret hole size exerts a great influence not only on the diameter of the fibre but also on the nitrogen pressure that must be applied to extrude the pitch. It is known that the greater the size of the spinneret, the lower the pressure needed to extrude the pitch under the same winding speed conditions. This explains why in the

experiments carried out with a spinneret of 500 µm, the nitrogen pressures give rise to successfully spun fibres under a continuous and homogeneous flow of pitch ranged between 1 and 3 bar. Pressures above 3 bar and a winding speed lower than 250 cm s⁻¹ do not result in a successfully wound pitch due to an excess of sample around the spool. On the other hand, pressures lower than 1 bar do not allow the extrusion of the pitch.

In general, the average diameter of the fibres obtained with the 500 µm spinneret (under a nitrogen pressure of 3 bar and a winding speed of 250 cm s⁻¹) is slightly higher than that achieved with the 300 µm spinneret (Figs. 4 and 5). Thus, at 3 bar and 250 cm s⁻¹ the pitch that is spun through the 500 µm spinneret shows an average diameter of ~40 µm, ~10 µm larger than that spun with the 300 µm spinneret diameter. However, when a spinneret of a larger size was used, green fibres with diameters as low as ~20 µm were obtained because it was possible to apply lower extrusion pressures (up to 1 bar).

3.3. Stabilisation and carbonisation

Once spun, the green carbon fibres must be stabilised prior to carbonisation in order to render the fibre infusible. The green fibres obtained at a spinning temperature of 280 °C, a nitrogen pressure of 1 bar and a spinneret hole size of 500 µm (conditions that led to the green fibres with the smallest diameters) were stabilised, using the temperature/time program given in the Experimental section, and then carbonised at 900 °C for 30 min.

SEM observations showed that neither stabilisation nor carbonisation produced any defect on the surface of the fibres (Fig. 6). Moreover, the microstructure of the carbon fibre remains completely isotropic (Fig. 6d) whereas the morphology of the fibres, especially their diameter, undergoes substantial changes (Fig. 7). Thus, stabilisation causes a slight increase in the diameter of the fibres, which may be related to the uptake of oxygen during the process. Subsequent carbonisation produces shrinkage that results in a decrease in the

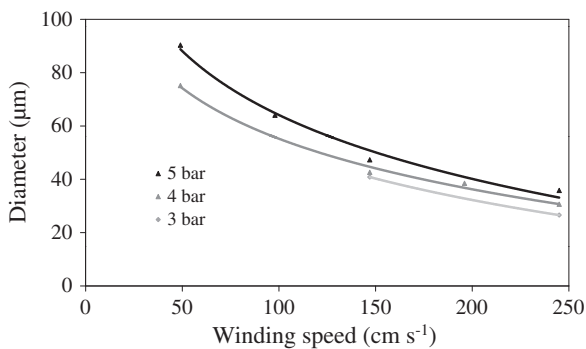


Fig. 4. Variation in diameters with winding speed for green fibres spun at different extrusion pressures (spinning temperature 280 °C, spinneret hole size 300 µm).

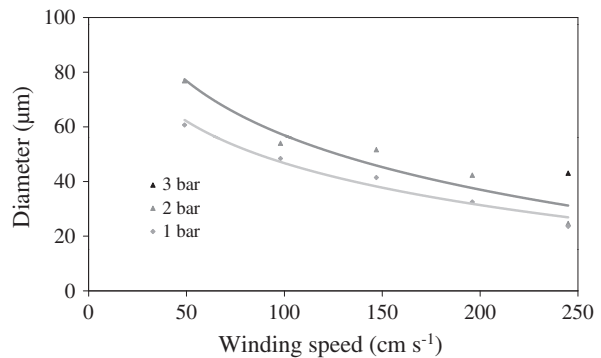


Fig. 5. Variation in diameters with winding speed for green fibres spun at different extrusion pressures (spinning temperature 280 °C, spinneret hole size 500 µm).

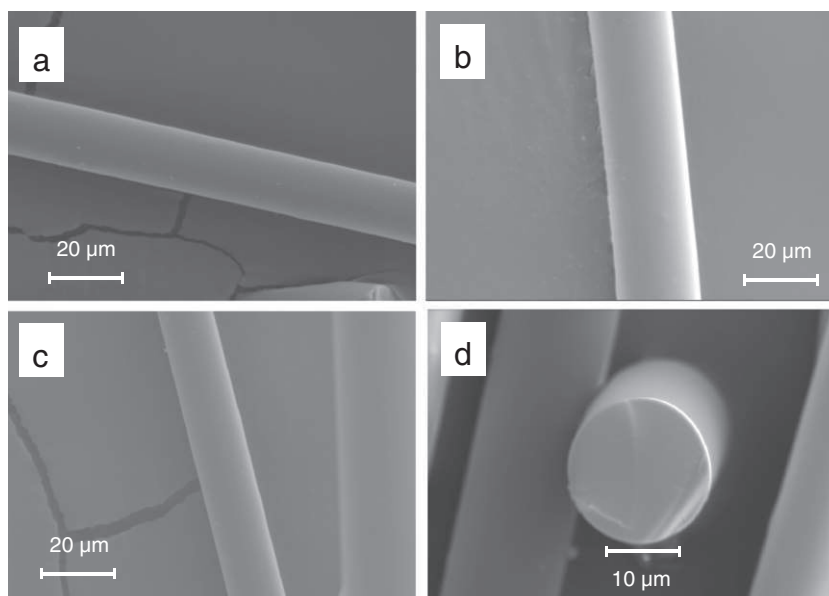


Fig. 6. SEM images of (a) green, (b) stabilised and (c, d) carbon fibres.

diameter of the fibre (Fig. 7). This shrinkage leads to carbon fibres that have an even smaller diameter than that of the green fibre ($\sim 15 \mu\text{m}$).

The mechanical properties of the carbon fibres were evaluated in terms of tensile strength (Fig. 8). As expected, tensile strength increases exponentially as the carbon fibre diameter decreases, from ~ 200 to >1100 MPa (for carbon fibres with an average diameter of ~ 40 and $15 \mu\text{m}$, respectively). These values are comparable to those reported in the literature for isotropic carbon fibres, even for other prepared from petroleum derivatives [23,24].

4. Conclusions

A novel anthracene oil-based pitch of high softening point was successfully transformed into isotropic carbon fibres by melt-spinning. Close examination of the pitch composition, thermal stability, and pyrolysis behaviour showed that this pitch can be used for this purpose as-produced (without the need for any additional post-treatment). Furthermore, its low content in carcinogenic compounds, compared to other standard pitches, indicates that its use is highly recommended due to work place safety and environmental concerns.

The melt-spinning of the anthracene oil-based pitch requires temperatures of $\sim 30^\circ\text{C}$ above its softening point. By employing a spinneret with larger hole size, green fibres with diameters as low

as $\sim 20 \mu\text{m}$ can be obtained due to the fact that lower extrusion pressures can be applied.

Stabilisation of the green fibres produces an increase in the diameter of the fibres. However, this increase is subsequently reduced during carbonisation, resulting in carbon fibres with diameters smaller than those of the green fibres ($\sim 15 \mu\text{m}$).

Analysis of the mechanical strength of the carbon fibres demonstrated that the isotropic precursor (anthracene oil-based pitch) and the procedure used in this study lead to carbon fibres with a tensile strength comparable to that of typical pitch-based isotropic carbon fibres produced from standard pitches (1100 MPa), showing that the production of carbon fibres from this novel precursor represents an alternative to the ones available nowadays in the market.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union's Research Fund for Coal and Steel (RFCS) research programme (under grant agreement No. RFCR-CT-2009-00004 and Ref. RFCR-PR-08008) and from the Spanish Science and Innovation Ministry (Ref. MAT2009-08587-E/MAT). Dr. Patricia Alvarez also thanks the Spanish Science and Innovation Ministry for her Ramon y Cajal contract.

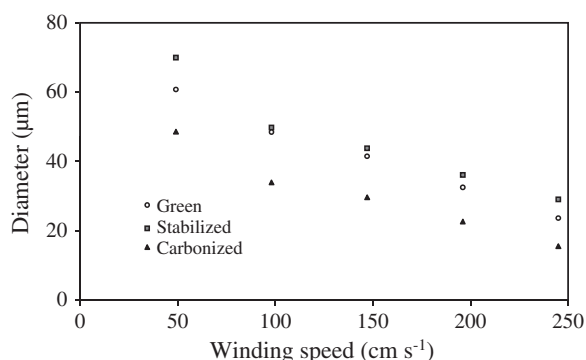


Fig. 7. Variation in diameters with winding speed for green, stabilised and carbon fibres (spinning temperature 280°C , extrusion pressure 1 bar and spinneret hole size $500 \mu\text{m}$).

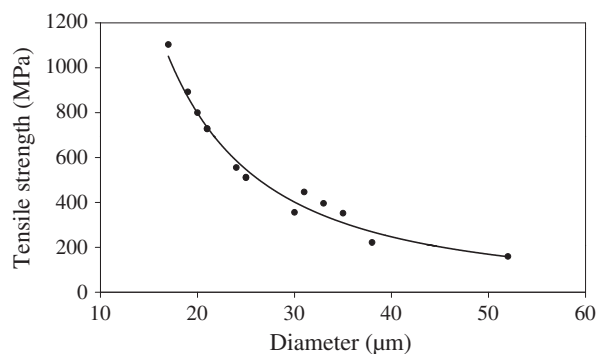


Fig. 8. Variation in tensile strength with carbon fibre diameter (spinning temperature 280°C , nitrogen extrusion pressure 1 bar and spinneret hole size $500 \mu\text{m}$).

References

- [1] M.L. Greene, R.W. Schwartz, J.W. Treleven, Short residence time graphitization of mesophase pitch-based carbon fibers, *Carbon* 40 (2002) 1217–1226.
- [2] F. Watanabe, S. Ishida, Y. Korai, I. Mochida, I. Kato, Y. Sakai, M. Kamatsu, Pitch-based carbon fiber of high compressive strength prepared from synthetic isotropic pitch containing mesophase spheres, *Carbon* 37 (1999) 961–967.
- [3] P.M. Adams, H.A. Katzman, G.S. Rellick, G.W. Stupian, Characterization of high thermal conductivity carbon fibers and a self-reinforced graphite panel, *Carbon* 36 (1998) 233–245.
- [4] X. Fu, W. Lu, D.D.L. Chung, Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement, *Carbon* 36 (1998) 1337–1345.
- [5] S.M. Zeng, T. Maeda, K. Tokumitsu, J. Mondoria, I. Mochida, Preparation of isotropic pitch precursors for general purpose carbon fibers (GPCF) by air blowing – II. Air blowing of coal tar, hydrogenated coal tar, and petroleum pitches, *Carbon* 31 (1993) 413–419.
- [6] J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Yoshida, A. Oya, Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibers, *Carbon* 32 (1994) 1277–1283.
- [7] M. Kunowskya, J.P. Marco-Lozara, D. Cazorla-Amorósa, A. Linares-Solano, Scale-up activation of carbon fibres for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2393–2402.
- [8] F. Derbyshire, R. Andrews, D. Jacques, M. Jagtoyen, G. Kimber, T. Rantell, Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors, *Fuel* 80 (2001) 345–356.
- [9] E. Mora, C. Blanco, V. Prada, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres, *Carbon* 40 (2002) 2719–2725.
- [10] J. Alcañiz, D. Cazorla, A. Linares Solano, A. Oya, A. Sakamoto, K. Hoshi, Preparation of general purpose carbon fibres from coal tar pitches with low softening point, *Carbon* 35 (1997) 1079–1087.
- [11] J.J. Fernandez, M. Alonso, Anthracene oil-based pitches, *Light Metals* (2004) 449–450.
- [12] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña, Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil, *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 8126–8132.
- [13] USEPA, Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of PAH, EPA/600/R-93/089, United States Environmental Protection Agency, 1993.
- [14] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Menéndez, J.J. Fernández, J.A. Viña, T.J. Morgan, M. Millán, A.A. Herod, R. Kandiyoti, Characterization and pyrolysis behavior of novel anthracene oil derivatives, *Energy & Fuels* 22 (2008) 4077–4086.
- [15] P. Álvarez, M. Granda, J. Sutil, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, A unified process for preparing mesophase and isotropic material from anthracene oil-based pitch, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 421–427.
- [16] A. Mishra, M. Saha, G. Bhatia, R. K. Aggarwal, V. Raman, H.S. Yadav, A comparative study on the development of pitch precursors for general purpose carbon fibres (2005).
- [17] T. Maeda, S.M. Zeng, K. Tokumitsu, J. Mondori, I. Mochida, Preparation of isotropic pitch precursors for general purpose carbon fibers (GPCF) by air blowing – I. Preparation of spinnable isotropic pitch precursor from coal tar by air blowing, *Carbon* 31 (1993) 407–412.
- [18] N.R. Turner, Recent trends in binder pitches for reduction anodes, *JOM – The Minerals, Metals and Materials Society* 45 (1993) 39–42.
- [19] R.H. Wombles, M.D. Kiser, Developing coal-tar/petroleum pitches, *Light metals* (2000) 537–541.
- [20] C. McSwiney, The outlook for feedstock supplies to the pitch market, 1st International Pitch Conference, Spain, 2003.
- [21] D.D. Eddie, M.G. Dunham, Melt spinning pitch-based carbon fibres, *Carbon* 27 (1989) 647–655.
- [22] S. Kase, in: A. Ziabicki, H. Kawai (Eds.), *High-Speed Fibre Spinning*, Wiley Interscience, New York, 1985, pp. 67–113.
- [23] K.S. Yang, D.J. Lee, S.K. Ryu, Y. Korai, Y.J. Kim, I. Mochida, Isotropic carbon and graphite fibres from chemistry modified coal-tar pitch, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16 (1999) 518–524.
- [24] A.H. Wazir, L. Kakakhel, Preparation and characterization of pitch-based carbon fibres, *New Carbon Materials* 24 (2009) 83–88.



Characterisation and feasibility as carbon fibre precursors of isotropic pitches derived from anthracene oil

Cesar Berruoco^a, Patricia Álvarez^b, Noel Díez^b, Marcos Granda^b, Rosa Menéndez^b, Clara Blanco^b, Ricardo Santamaria^b, Marcos Millan^{a,*}

^aDepartment of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK

^bInstituto Nacional del Carbón, CSIC, P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 November 2010

Received in revised form 27 September 2011

Accepted 4 October 2011

Available online 20 October 2011

Keywords:

Carbon fibres
Melt spinning
Anthracene oil
LDI-MS
UV-F

ABSTRACT

This work describes the preparation of isotropic carbon fibres from three anthracene oil-derived pitches of different softening points. The total absence of solid particles (e.g., primary quinoline insoluble (QI) particles) and the high aromatic composition turn these precursors into a promising raw material for the preparation carbon fibres, as they can be used without any pre-treatment. The carbon fibres were prepared by a melting process that involved the spinning of the pitches and subsequent oxidative stabilization with air and carbonisation. Scanning electron microscopy was used to monitor the surface appearance and diameter of the fibres.

The results showed that softening point by itself cannot explain the spinning behaviour of the pitches. Therefore, detailed characterisation of the samples by means of size exclusion chromatography, UV-fluorescence spectroscopy, and laser desorption time-of-flight mass spectrometry was used to elucidate the composition of the pitches, especially their molecular weight distributions. The combination of the characterisation of the precursors with the characterisation of the fibres provides an overall vision of the carbon fibre preparation from the pitches and will certainly permit a pre-selection of the most appropriate precursor for this application.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon fibres are applied in many fields where excellent mechanical, thermal or electrical properties are required. The consumption of carbon fibres is central to several highly-technological sectors, such as aerospace, aeronautics, and renewable energies (e.g., eolic energy) among others, to the point where it can be considered a socio-economic indicator of the development of a country. These industries consume significant amounts of carbon fibre, especially PAN-based carbon fibres [1–4]. Despite stagnation in many sectors of the economy, the global demand for carbon fibre is expected to rise from 32,000 tonnes in 2008 to 70,800 tonnes by 2014 [5]. It is also foreseen that new markets for carbon fibres of moderate performance will arise (car manufacturing, civil construction, etc.). General purpose carbon fibres (GPCFs) might be considered as the ideal candidate to fill this gap in the market. However, the use of traditional fibres, e.g., PAN-based carbon fibres, for these applications is not possible due to both their low volume of production and prohibitive cost. The use of synthetic

pitches from a low cost carbon-rich source such as anthracene oil has been proposed as an alternative for the production of this kind of fibres [6].

Anthracene oil-derived pitches can be obtained by a multistep sequential procedure that involves oxidative thermal condensation of anthracene oil and subsequent thermal treatment/distillation to reach the desired softening point of the pitch [7]. This type of pitch exhibits a consistency of quality and has a chemical composition free from solid particles, i.e., primary quinoline insolubles (QIs) and metals, which is guaranteed by the distilling technology employed in anthracene oil production [7]. Their highly aromatic composition makes them a promising raw material for obtaining carbon fibres.

The principal steps in the production of GPCF from isotropic pitches involve firstly the removal of entrained particulates and elevation of the softening points by distillation in order to make the precursor adequate for melt-spinning. Further stabilization and carbonisation of the obtained green fibres produce the final fibres. In the case of carbon fibres produced from anthracene oil-derived pitches, the removal of solid particles is not a requirement, since they are solid-free samples. Moreover, the production of these pitches is a versatile process and different high softening

* Corresponding author.

E-mail address: marcos.millan@imperial.ac.uk (M. Millan).

point fibre precursors can be obtained by merely changing operating conditions, in particular during the thermal treatment/distillation step.

Several studies have focused on determining the effect of the viscosity of the pitches on its spinnability [1,2,4] in particular in mesophase carbon fibres in which the liquid crystal theories can predict the spinnability conditions. For the preparation of GPCF, in which isotropic pitches exhibit Newtonian flow properties, the measurement of the softening point is very commonly used as one of the main characterisation parameters [8] and provides satisfactory indications about optimum spinning conditions for a certain pitch. The operational melt-spinning parameters, mainly the spinning temperature and winding speed, have to be optimised for each pitch. However, up to date no link has been established between molecular structures in the pitches and their spinning behaviours. This approach is of particular interest for the preparation of spinnable anthracene oil derived pitches because their versatile preparation method allows the preparation of pitches with *on demand* properties as a result of a full control of the pitch composition during all the steps. Composition is, therefore, the control parameter in this procedure.

In the present work, three anthracene oil-derived pitches of different softening point, obtained under controlled operational conditions, have been examined to ascertain their suitability for carbon fibre production. Operational parameters of the melt-spinning process have been controlled in order to evaluate their effect over the diameters of the green fibres.

This study also presents a detailed chemical analysis of the pitches and discusses their chemical features in relation to the fibre characteristics and the process conditions needed in their preparation. Several complementary analytical techniques have been used in order to glean information about molecular mass distributions, chemical structures and compositions [9], with a particular emphasis on the characterisation of the heavier fractions in the pitch, which mostly contain compounds above the mass range amenable to analysis by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS).

2. Experimental

2.1. Raw materials

Three anthracene oil-derived pitches of increasing softening points (AOP1: 218 °C; AOP2: 235 °C; AOP3: 247 °C) were used as precursors for the preparation of the carbon fibres. The main characteristics of the pitches are summarised in Table 1.

2.2. Green carbon fibre preparation

Green carbon fibres were prepared by the melt-spinning procedure. For this, a stainless steel laboratory scale apparatus

Table 1
Characteristics of the anthracene oil-based pitches AOP1, AOP2 and AOP3.

Sample	Elemental analysis (wt.%)					C/H ^a	SP ^b	Ash ^c	Ar ^d
	C	H	N	S	O				
AOP1	92.3	4.3	1.3	0.5	1.6	1.79	218	0	0.680
AOP2	93.2	4.2	1.2	0.4	1.0	1.85	235	0	0.690
AOP3	93.1	4.1	1.3	0.5	1.0	1.89	247	0	0.685

^a Carbon/hydrogen atomic ratio.

^b Softening point, (Mettler, °C).

^c Ash content (Alcan, wt.%).

^d Aromaticity index determined by FT-IR.

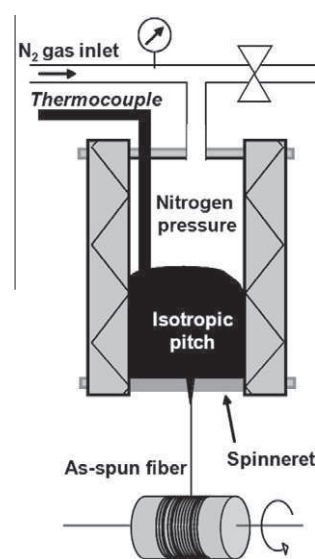


Fig. 1. Schematic diagram of the melt-spinning apparatus.

(Fig. 1) with capacity for 25 g of sample was used to extrude the precursors through a monohole spinneret of 500 μm of diameter. In a typical experiment, the precursor (AOP1, AOP2 or AOP3) was heated to different temperatures (260–280 °C) and then extruded by applying a nitrogen pressure of 1 bar. The green fibres were then wound on a roller able to work at different winding speeds (from 49 to 245 cm s^{-1}).

2.3. Characterisation of pitches and fibres

2.3.1. Elemental analysis

The carbon, hydrogen, sulphur and nitrogen contents of the samples were determined with a LECO-CHNS-932 micro-analyzer. The oxygen content was obtained directly using a LECO-VTF-900 furnace coupled to the micro-analyzer. The analyses were performed with 1 mg of sample ground and sieved to <0.2 mm. The results were quoted as the mean of values from four determinations. In all cases, the experimental error was <0.5% of the absolute value.

2.3.2. Softening point

The softening points of the pitches were determined according to the American Society for Testing and Materials (ASTMs) D3104 standard.

2.3.3. Pitch fractionation

The pitches were fractionated by solvent solubility, following a sequential fractionation with acetone, toluene and pyridine. The pitches (10 g) and acetone (450 ml) were refluxed for 2 h and cooled to room temperature. The mixture was filtered using a membrane filter with a pore diameter of 0.8 μm . After the first filtration the solid residue was refluxed with 450 ml of acetone following the same procedure. The acetone soluble fraction (AS) was dried under N_2 . The extraction procedure was repeated with toluene and pyridine, producing the pitch toluene soluble–acetone insoluble (TS) fraction, the pitch pyridine soluble–acetone–toluene insoluble (PS) fraction and the pitch pyridine insoluble (PI). Finally, the samples were dried under vacuum (10^{-3} mBar) at about 90 °C until a constant weight was achieved.

2.3.4. Size exclusion chromatography (SEC)

The method and calibration have been described elsewhere [10]. A 300 mm long, 7.5 mm i.d. polystyrene/polydivinylben-

zene-packed Mixed-D column with 5 μm particles has been used (Polymer Laboratories, Church Stretton, UK). The column was operated at 80 $^{\circ}\text{C}$ at a flow rate of 0.5 ml min^{-1} of N-methyl 2 pyrrolidinone (NMP) as the mobile phase. Detection was carried out using a Perkin–Elmer LC290 variable wavelength UV-absorbance detector. As NMP is opaque at 254 nm, detection of standard compounds and samples was performed at 270 and 300 nm respectively, where NMP is partially transparent. All sample solutions in NMP were prepared to a similar concentration, which was in a range of 0.1–0.3 mg mL^{-1} . A total of 20 μL of solution was injected into the SEC system.

2.3.5. UV–fluorescence spectroscopy

A Perkin Elmer LS55 luminescence spectrometer was used to obtain emission, excitation and synchronous spectra of the crude oil samples, using NMP as solvent in all cases (only synchronous spectra are shown in this work). The procedure has been described elsewhere [11,12]. The spectrometer was set with a slit width of 5 nm, to scan at 500 nm min^{-1} ; synchronous spectra were acquired at a constant wavelength difference of 20 nm. A quartz cell with 1 cm path length was used. Solutions were diluted with NMP to avoid self-absorption effects: dilution was increased until the fluorescence signal intensity began to both decrease in intensity and the relative intensities of the different maxima in the spectra ceased to change.

2.3.6. Laser desorption/ionization–mass spectrometry (LDI–MS)

A Bruker Daltonics Reflex IV MALDI–TOF mass spectrometer was used for LDI–MS analysis. Since the samples under investigation absorb the nitrogen laser wavelength of 337 nm, no matrix was used and only positively charged ions were analyzed. A high-mass detector operating in the linear time of flight (TOF) mode was used to investigate the higher molecular mass region. In linear mode the conditions used included a delayed ion extraction (DIE) time of 600 ns and a mass range of m/z 0–300,000. The detector high mass accelerator (HMA) voltage was reduced as the laser power was increased to avoid overloading. The extraction voltage was set to 20 kV.

For the analysis of the pitches and pitches fractions, the samples were placed directly onto the metal surface of the LDI–MS target without the use of a solvent. In all cases, 10 spectra were summed using the pulsed ion extraction (PIE) method on the same sample spot.

2.3.7. Scanning electron microscope (SEM)

Observations of the diameter and surface appearance of the fibres were carried out on a Zeiss DSM 942 microscope.

3. Results and discussion

3.1. Preparation of carbon fibres by melt spinning

As mentioned above, carbon fibres were prepared by the melt spinning procedure from three anthracene oil-derived pitches of

Table 2

Softening points and temperatures of melt spinning of anthracene oil-based pitches AOP1, AOP2 and AOP3.

Sample	SP ($^{\circ}\text{C}$) ^a	Tms ($^{\circ}\text{C}$) ^b	Tms–SP ($^{\circ}\text{C}$) ^c
AOP1	218	250	32
AOP2	235	267	32
AOP3	247	280	33

^a Softening point.

^b Temperature of melt spinning.

^c Temperature of melt spinning–softening point.

different softening points (AOP1: 218 $^{\circ}\text{C}$, AOP2: 235 $^{\circ}\text{C}$ and AOP3: 247 $^{\circ}\text{C}$). These pitches show a total absence of solid particles (ash free samples, Table 1) and low sulphur content which make them suitable for their use as precursors of isotropic carbon fibres.

There are several parameters to optimise in the carbon fibre preparation process (winding speed, spinning pressure, cross flow air, quench temperature, etc.) [13,14]. One of the most critical ones is the spinning temperature. In general terms, if the melt temperature is too low, the extrusion of the pitch through the spinneret does not take place. On the other hand, if the melt temperature is too high, the extruding jet of the material can break up into drops. The use of the minimum temperature that allows adequate spinning is therefore of interest.

To study the effect of the spinning temperature of each anthracene oil-derived pitch on the green fibre morphology, the spinning process was carried out at several temperatures above the softening point of each pitch. Nitrogen extrusion pressure of 1 bar and spinneret hole of 500 μm were kept constant in all the experiments.

A minimum spinning temperature (Tms) could be determined at which green carbon fibres with a smooth surface, as shown by SEM (Fig. 2), are obtained. Table 2 shows the Tms temperature for AOP1, AOP2 and AOP3 and the difference between this temperature and the softening point of each pitch (Tms–SP). Tms of each pitch, as expected, follows the same trend as their softening points, that is AOP1 < AOP2 < AOP3. Interestingly, Tms values were found to be 32–33 $^{\circ}\text{C}$ above the softening point for the three pitches studied.

3.2. Influence of the winding speed on the diameters of the green fibres

The diameter of the green fibres is a parameter of special interest for carbon fibre production. Among the variables that control the diameter, the winding speed is probably the most relevant. If the winding speed is too low for a certain amount of extruded material, the required tensile stress of the filament is not reached and this may lead to the formation of drops of material. On the other hand, if the tensile stress within the filament exceeds the tensile strength of the material at a point along the threadline, the filament will break due to cohesive fracture.

The effect of winding speed on the diameter of the filament obtained from anthracene oil-derived pitches was studied in the



Fig. 2. Scanning electron micrographs of green carbon fibres obtained from (a) AOP1, (b) AOP2 and (c) AOP3.

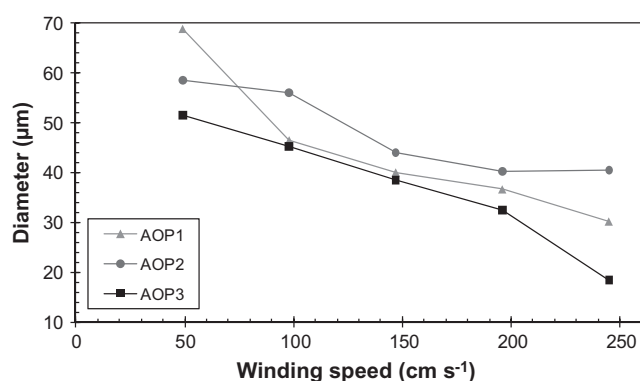


Fig. 3. Variations in diameter of the green fibres with winding speed for pitches AOP1, AOP2 and AOP3 spun at 250, 267 and 280 °C, respectively.

Table 3
Molecular weight estimations of anthracene oil based pitches AOP1, AOP2 and AOP3 calculated by SEC and LDI-MS.

		Whole	AS ^a	TS ^b	PS ^c	PI ^d	
AOP1							
SEC	Peak max	Mass/u	220	210	800	3100	4300
	Upper limit	Mass/u	14,000	3300	7000	15,400	20,000
LDI-MS	Peak max	m/z	300	300	800	1500	2500
	Upper limit	m/z	12,000	3500	6000	12,500	19,500
AOP2							
SEC	Peak max	Mass/u	220	210	700	2000	3400
	Upper limit	Mass/u	11,000	3200	5700	12,000	18,000
LDI-MS	Peak max	m/z	300	300	700	1300	2500
	Upper limit	m/z	11,500	4000	6000	11,600	18,200
AOP3							
SEC	Peak max	Mass/u	220	210	650	2000	3400
	Upper limit	Mass/u	12,000	3100	5000	14,000	19,000
LDI-MS	Peak max	m/z	300	300	700	1000	2000
	Upper limit	m/z	12,000	4000	6500	12,500	18,200

^a Acetone soluble fraction.

^b Acetone insoluble, toluene soluble fraction.

^c Acetone insoluble toluene insoluble and pyridine soluble fraction.

^d Acetone, toluene and pyridine insoluble fraction.

range of 49–245 cm s⁻¹ (Fig. 3). Some similarities in the trends obtained with each pitch are observed. For all pitches higher winding speed leads to smaller fibre diameters. Thus, it was possible to obtain green fibres with diameters close to 20 µm for a winding speed of 250 cm s⁻¹ in the case of AOP3. However, the spinning behaviour of the pitches, measured in terms of variations in fibre diameter with winding speed, does not follow the trend of the softening point of the pitches. Although at winding speeds of 49 cm s⁻¹ the diameters of the green fibres decrease with the increase in the softening point (or with Tms) of the pitch, that is AOP3 < AOP2 < AOP1, for higher winding speeds the variations in the diameter of the fibres follow the order AOP3 < AOP1 < AOP2.

These results clearly indicate that, for anthracene oil-derived pitches, the softening point is not the only parameter that determines their spinnability and, more specifically, the fibre diameter. Therefore, a more detailed characterisation of the pitches is needed in order to establish potential relationships between the pitch composition and its spinning behaviour.

3.3. Molecular weight determination of anthracene oil-derived pitches and their solvent solubility fractions

Molecular weight distributions of the pitches and their solubility fractions were obtained by SEC and LDI-MS. An initial analysis of the whole samples does not show clear differences in terms of

molecular weight among the three pitches (Table 3) by either technique. In samples with large polydispersity like these pitches, signal from higher molecular weight materials is overshadowed by that of the more abundant lighter species. Fractionation allows then a more accurate determination of the range of molecular weights present in the sample [6].

As described in the experimental section, the anthracene oil-derived pitches were fractionated according to their solubility in acetone, toluene and pyridine. In order to gain more information about the composition of these fractions, a detailed molecular weight determination of each sample was carried out. The SEC chromatograms are shown in Fig. 4 (left) and the LDI-MS spectra in Fig. 4 (right). Table 3 summarises the most relevant features in the data from the pitches and their fractions.

All SEC chromatograms show a bimodal distribution, the earlier-eluting peak corresponding to material of molecular size unable to penetrate the porosity of the column packing, and referred to as “excluded” from the column porosity. The later-eluting peak corresponds to the material able to penetrate the porosity of the column packing. The exclusion limit of the column is about 200,000 u, according to a calibration based on the elution times of polystyrene standards. However, molecular conformation rather than molecular weight [10] is considered to be the factor that causes molecules to become excluded from the column porosity.

In all the cases the chromatograms of the pitch fractions are shifted to shorter elution times (higher apparent MW) with decreasing solubility (from AS to PI). Additionally, the excluded peak of the chromatograms is more prominent for the less soluble fractions. Estimates of the MW ranges of the retained peaks, calculated from a calibration with polystyrene standards and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) standards are listed in Table 3.

Comparing equivalent fractions from different pitches, it can be noticed that they present similar MW distributions. The most significant differences appear for AOP1 toluene soluble (TS) and pyridine soluble fractions (PS), which showed a distribution shifted to higher MWs (maxima at 800 and 3100 u respectively) in comparison to AOP2 (700 and 2000 u for the TS and PS respectively) and AOP3 (650 and 2000 u for the TS and PS respectively). Variations in pitch MW distributions are a consequence of the conditions during the thermal treatment/distillation step, which is used in pitch production to adjust the softening point. It is clear that this adjustment gives rise to complex changes in compositions [7].

As any estimation of MW distributions by SEC relies on the polystyrene-based calibration accurately describing the elution behaviour of these samples, the SEC results were contrasted with those obtained by an independent technique such as LDI-MS. For the LDI-MS analysis, a combination of different laser powers and high-mass detector voltages was used (not shown). The optimum conditions for the analysis were selected taking into account the absence of significant fragment ions, the absence of any cluster ion distribution at very high mass and the stability of the shape of the ion distribution with no significant shifts to low or high masses with increasing laser power [15]. As observed in Fig. 4 and Table 3, the results show a good general agreement with those obtained by SEC, with the same trends and similar values in all cases.

The high mass limits were determined using a criterion of a 1° angle between the smoothed spectrum/chromatogram and baseline. The slope was determined by a “least-squares” calculation over a data interval corresponding to 2% of the whole data set [16,17].

The upper limits obtained by LDI-MS are slightly lower than the corresponding SEC values for the less soluble fractions (PS and PI fractions), which could obey to the difficulty of ionizing high molecular weight compounds by LDI-MS. According to previous studies, this difficulty in the ionization is more acute in highly

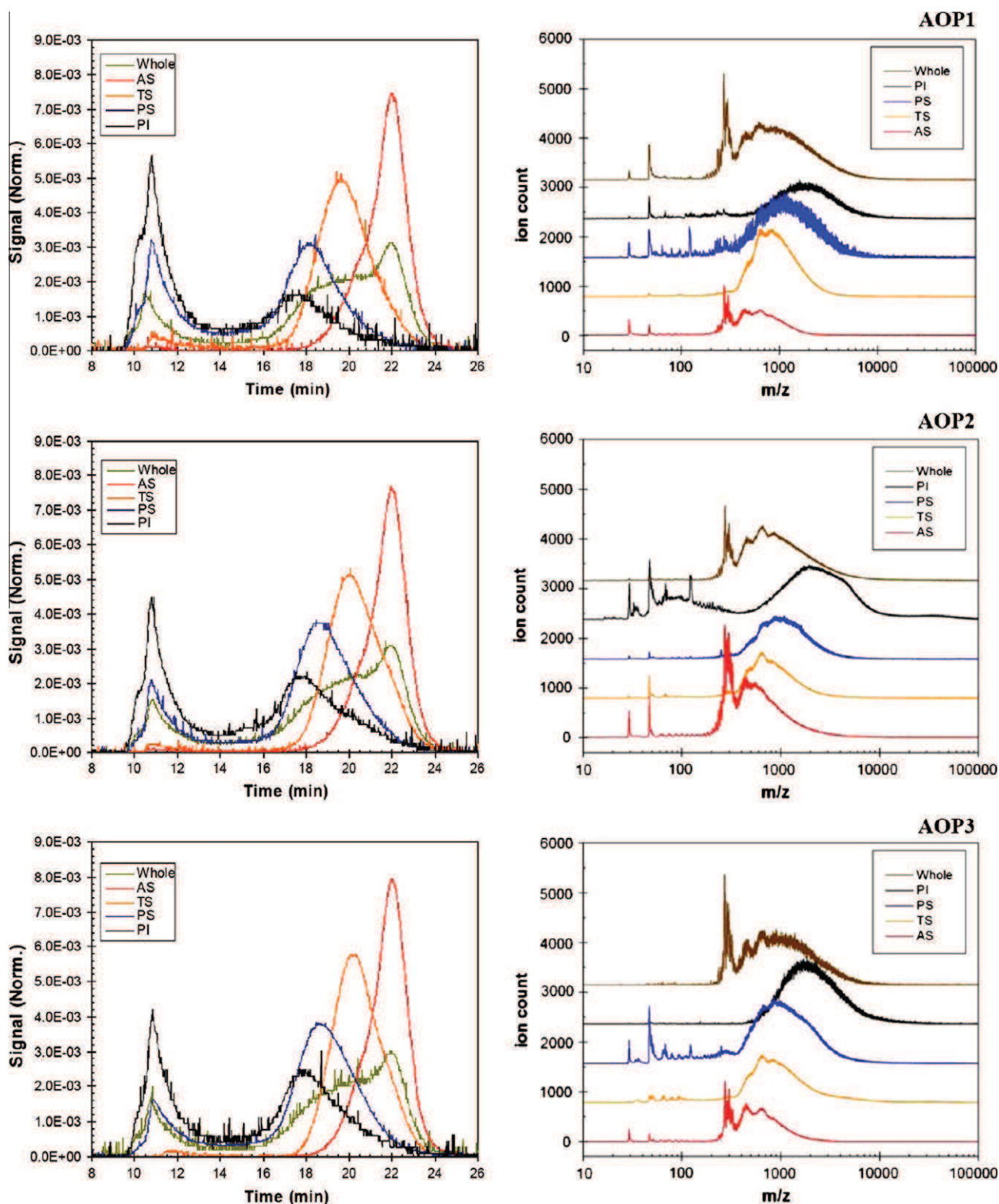


Fig. 4. SEC chromatograms (left) and LDI-MS spectra (right) of anthracene oil-derived pitches AOP1, AOP2 and AOP3.

polydisperse samples, which seems to be the case in these fractions [9,15]. This effect is particularly noticeable when comparing the LDI-MS upper limit for the whole samples (around 12,000 m/z) with the upper limit of the PI fractions (about 20,000 m/z).

Synchronous UV-fluorescence spectra in NMP (Fig. 5) shows that the aromatic chromophore sizes increased from the acetone-soluble

to the pyridine-insoluble. The fluorescence intensity decreased in the same order, although the figures do not show this effect since the spectra have been height-normalised to make the comparison easier. The spectra of the pitch fractions show shifts to longer wavelengths in the order AS < TS < PS < PI, pointing towards higher concentrations of larger polynuclear aromatic groups as the fractions

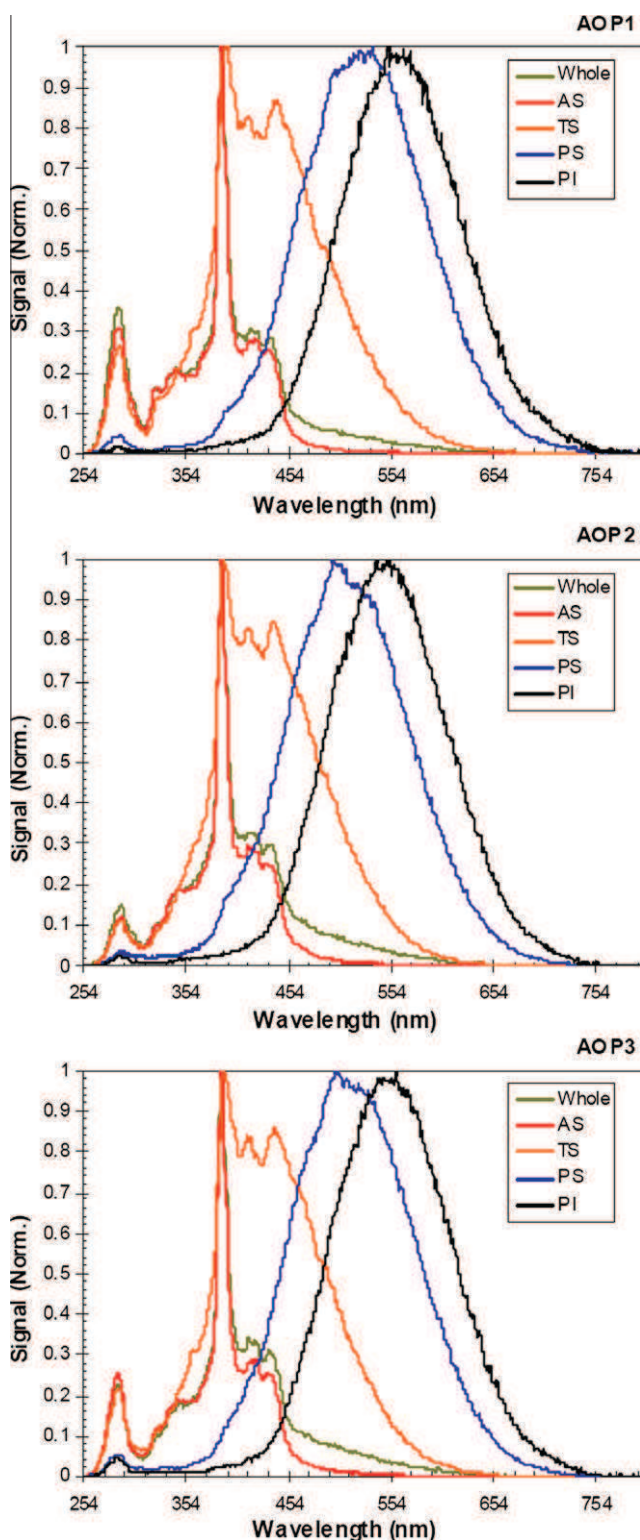


Fig. 5. UV-F spectra of anthracene oil-derived pitches AOP1, AOP2 and AOP3.

become more insoluble. Comparing the spectra of the samples, the more relevant differences appear again for AOP1 PS and PI fractions, which present a shift towards longer wavelengths (of about 30 and 20 nm correspondingly) in relation to the AOP3 and AOP2 corresponding fractions. These conclusions are in agreement with the SEC and LDI-MS results shown above.

The mass balances of the fractionations are shown in Table 4. There is a decrease in the proportion of the two lower MW

Table 4

Solubility fractionation of the anthracene oil-based pitches AOP1, AOP2 and AOP3.

Sample	Solubility fraction (wt.%)			
	AS ^a	TS ^b	PS ^c	PI ^d
AOP1	36	18	25	21
AOP2	30	16	20	34
AOP3	26	16	22	36

^a Acetone soluble fraction.

^b Acetone insoluble, toluene soluble fraction.

^c Acetone insoluble toluene insoluble and pyridine soluble fraction.

^d Acetone, toluene and pyridine insoluble fraction.

fractions, acetone soluble and toluene soluble, with the increase in the softening point of the pitches (AS and TS decrease along the series AOP1 > AOP2 > AOP3). This is accompanied by a large increase in the pyridine insoluble fraction from AOP1 to AOP3 (pyridine insoluble fraction -PI- of 21, 34 and 36 wt.% for AOP1, AOP2 and AOP3 respectively), showing a consistent increase in the content of heavier fractions in samples with higher softening points. However, the pyridine soluble fraction follows a different trend. A higher value of PS (25 wt.%) was obtained for AOP1 in comparison with 20 and 22 wt.% for AOP2 and AOP3 respectively.

In summary, a good correlation was observed between the amount of soluble, low MW fractions in the pitches and their softening point with AOP3, the heavier pitch, showing the higher softening point. AOP3 also yields smaller-diameter fibres throughout the entire winding speed range. However, the relationship between softening point and spinning behaviour breaks down when AOP1 and AOP2 are compared. Despite its lower softening point and higher concentration of lighter fractions, AOP1 yields smaller fibre diameters than AOP2 for all winding speeds except the lower. Analysis by SEC and LDI-MS shows a shift towards upper MW limits in the PS and PI fractions (Table 3) of AOP1 in comparison with the corresponding fractions of AOP2 and AOP3. The presence of slightly heavier MW materials together with the larger amount of PS in AOP1 than in the two other samples could have some significant incidence on the spinning behaviour of AOP1 at higher winding speeds (Fig. 3), which produces fibres of intermediate diameters between AOP2 and AOP3.

4. Conclusions

Anthracene oil-derived pitches of high softening point can be used as precursors for preparation of isotropic carbon fibres by melt spinning. Analysis of the whole pitches by LDI/MS, UV-F and SEC demonstrated a relationship between higher softening point from AOP1 to AOP3 and the increasing presence of a heavier fraction in the pitch.

All three pitches tested proved suitable for the production of carbon fibres. Optimisation of the spinning temperature for each pitch (30–32 °C above the corresponding softening point) led to green carbon fibres with diameters as low as 20 μm. Variations in the fibre diameter with winding speed showed that at lower winding speeds (49 cm s⁻¹), the diameters of the fibres decreases with increasing the softening point of the pitches. However, at higher winding speeds (up to 245 cm s⁻¹) this trend is not observed when the two pitches with lower softening points are observed, indicating that the spinnability of the anthracene oil-derived pitches is not only dependent upon their softening point.

Variations in the spinning behaviour may reflect slight changes in pitch composition. A detailed analysis of these samples by solvent fractionation indicated that not only the relative proportions between solubility fractions but also the MW distributions in each fraction may have a critical effect in the spinning behaviour of the pitch. An improved understanding of the effect of MW distribu-

tions on the behaviour of the pitches during carbon fibre preparation could allow compositions to be tuned for the “on demand” preparation of anthracene oil-derived pitches.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Commission's Research Fund for Coal and Steel (RFCS) research programme under grant agreement No. RFCS-CT-2009-00004. Dr. P. Alvarez thanks the Spanish Ministry of Science and Education for her Ramon y Cajal grant.

References

- [1] Eddie DD, McHugh JJ. High performance carbon fibres. In: Burchell TD, editor. Carbon materials for advanced technologies. New York: Pergamon; 1999. p. 119–38.
- [2] Mays TJ. Active carbon fibres. In: Burchell TD, editor. Carbon materials for advanced technologies. New York: Pergamon; 1999. p. 95–118.
- [3] Mora E, Blanco C, Prada V, Santamaria R, Granda M, Menendez R. A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres. Carbon 2002;40:2719–25.
- [4] Murdie N. Carbon fibres/carbon composites: production properties and applications. In: Heintz Marsh H, Heintz EA, Rodriguez-Reinoso F, editors. Introduction to carbon technologies. Alicante: University of Alicante; 1997. p. 597–633.
- [5] Roberts T. The Carbon Fiber Industry Worldwide 2008–2014: An evaluation of current markets and future supply and demand. Watford: MTP; 2008. Updated June 2009.
- [6] Alvarez P, Granda M, Sutil J, Menendez R, Fernandez JJ, Viña JA, et al. Characterization and pyrolysis behavior of novel anthracene oil derivatives. Energy Fuels 2008;22:4077–86.
- [7] Álvarez P, Granda M, Sutil J, Santamaría R, Blanco C, Menéndez R, et al. Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil. Environ Sci Technol 2009;43:8126–32.
- [8] Derbyshire F, Andrews R, Jacques D, Jagtoyen M, Kimber G, Rantell T. Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors. Fuel 2001;80:345–56.
- [9] Morgan TJ, George A, Alvarez P, Millan M, Herod AA, Kandiyoti R. Characterization of molecular mass ranges of two coal tar distillate fractions (Creosote and anthracene oils) and aromatic standards by LDI–MS, GC–MS, probe-MS and size-exclusion chromatography. Energy Fuels 2008;22:3275–92.
- [10] Berruero C, Venditti S, Morgan TJ, Álvarez P, Millan M, Herod AA, et al. Calibration of size exclusion chromatography columns with NMP/chloroform mixtures as eluent: applications to petroleum derived samples. Energy Fuels 2008;22:3265–74.
- [11] Li CZ, Wu F, Cai HY, Kandiyoti R. UV–fluorescence spectroscopy of coal pyrolysis tars. Energy Fuels 1994;8:1039–48.
- [12] Paul-Dauphin S, Karaca F, Morgan TJ, Millan-Agorio M, Herod AA, Kandiyoti R. Probing size exclusion mechanisms of complex hydrocarbon mixtures: the effect of altering eluent compositions. Energy Fuels 2007;21:3484–9.
- [13] Eddie DD, Dunham MG. Melt spinning pitch-based carbon fibers. Carbon 1989;27:647–55.
- [14] Kase S. Mathematical simulation of melt spinning dynamics: steady-state conditions and transient behavior. In: Ziabicki A, Kawai H, editors. High-speed fiber spinning. New York: Wiley-Interscience; 1985. p. 67–113.
- [15] Karaca F, Morgan TJ, George A, Bull ID, Herod AA, Millan M, et al. Molecular mass ranges of coal tar pitch fractions by mass spectrometry and size-exclusion chromatography. Rapid Commun Mass Spectrom 2009;23:2087–98.
- [16] Herod AA, Lazaro MJ, Domin M, Islas CA, Kandiyoti R. Molecular mass distributions and structural characterisation of coal derived liquids. Fuel 2000;79:323–37.
- [17] Lazaro MJ, Herod AA, Domin M, Zhuo Y, Islas CA, Kandiyoti R. Determining a 'safe' high-mass limit in matrix assisted laser desorption/ionisation time-of flight mass spectra of coal derived materials with reference to instrument noise. Rapid Commun Mass Spectrom 1999;13:1401–12.



An insight into the polymerization of anthracene oil to produce pitch using nuclear magnetic resonance

P. Álvarez, N. Díez, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, M. Granda *

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ NMR allowed monitoring the changes during anthracene oil processing.
- ▶ Pitches with specific characteristics were produced by a two step procedure.
- ▶ In a first step, anthracene oil polymerization is initiated by the aliphatic chains.
- ▶ In a second step, polymerization increased aromaticity.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 June 2012

Received in revised form 14 September 2012

Accepted 17 September 2012

Available online 9 October 2012

Keywords:

Anthracene oil

Pitch

Chemical structure

NMR

ABSTRACT

The present study shows nuclear magnetic resonance to be a fast, versatile and reliable technique for monitoring the structural changes that take place during the processing of anthracene oil to produce pitches. ^1H and ^{13}C [^1H] NMR analysis of all the intermediate products involved in the two steps of anthracene oil processing (thermal oxidative treatment and thermal treatment in an inert atmosphere) has disclosed changes in the C–C and C–H bonds of the compounds. The short time scale required ensures a fast and thorough method of monitoring the entire process which is capable of yielding pitches with “on demand” characteristics.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Anthracene oil, which is mainly composed of polycyclic compounds of 3–5 aromatic rings, is the heaviest coal tar distillation fraction [1,2]. As a coal tar distillation fraction which distils in a defined range of temperatures (i.e., 270–400 °C), anthracene oil is highly uniform in its composition and characteristics and this makes it an excellent candidate for the preparation of pitch-like materials. Anthracene oil can be transformed into a pitch by means of a combined multi-step process that comprises an initial thermal oxidative treatment with air at moderate temperatures (<270 °C) followed by a thermal treatment under inert atmosphere (<300 °C) [3]. The experimental conditions used in these two steps of anthracene oil processing, especially in the thermal oxidative treatment, determine the characteristics, and consequently, the application of the final pitches. It is essential, though, to have a good

knowledge of the chemical structure of the components of the intermediates so as to be able to predict their subsequent behaviour and determine their most suitable application. However, the multiple and complex reactions involved in the processing of anthracene oil make it difficult to ascertain the composition of anthracene oil-based pitches [4–6].

There are several techniques for the structural characterization of complex heavy hydrocarbon mixtures [7,8], of which UV-fluorescence and FT-IR spectroscopy [9] are the most commonly used. Using these techniques, we observed that during the oxidative thermal treatment, carried out at moderate temperatures (~300 °C), initial polymerization of the anthracene oil components occurs probably through the formation of oxy-radicals [10,11], and during the subsequent thermal treatment and distillation polymerization/condensation is enhanced [12,13], giving rise to the final pitch. However, in order to develop a suitable “on demand” pitch-making process, it is necessary to obtain more information on the structural changes of the components during the process (the key to determining the characteristics and therefore the application of the final pitches). Some authors employ characterization methods to acquire information about structural changes, which also

* Corresponding author. Address: Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Department of Chemistry of Materials, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain. Tel.: +34 985 11 89 78; fax: +34 985 29 76 62.

E-mail address: mgranda@incar.csic.es (M. Granda).

includes an initial fractionation of the sample prior to any analysis [14–16,8]. Although this methodology is currently the best way to obtain detailed information about the characteristics of this kind of material (especially in the case of pitches, heavy coal tar and petroleum fractions or comparisons between similar sets of samples) and is more accurate and precise, it is also time-consuming and not suited to a “on demand” process. Nuclear magnetic resonance has also been applied to the structural characterization of fossil fuel derived materials (similar to those reported in this work) and it has proved to be a simple and fast technique for the general characterization of pitch derivatives [16–8]. However, to date no application of this technique has been reported for characterizing all the different products generated during the anthracene oil processing, from liquids (like anthracene oil) to solids (like pitch).

This work focuses on the use of nuclear magnetic resonance as a simple, fast and useful tool for the “online” characterization of all the intermediate products generated during the transformation of anthracene oil into pitch. ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR are employed to determine the main structural features of each stage of anthracene oil processing and to ascertain the different types of C–C and C–H bonds in the components of the anthracene oil derivatives. In combination with other analytical techniques (e.g., elemental analysis, softening point and solubility parameters) the feasibility of NMR as a tool for controlling the quality of anthracene oil-based pitch is demonstrated.

2. Experimental

2.1. Raw materials

An industrial anthracene oil (AO), supplied by Industrial Química del Nalón, S.A., was used as raw material. The AO was thermally treated in the presence of air, yielding a reaction product (RP-1). This product was subsequently thermally treated and distilled to produce a pitch (P-1) with a desired softening point of 110 °C, and a distilled fraction (AO-2). A schematic diagram of the anthracene oil preparation process is shown in Fig. 1.

2.2. Sample characterization

The proximate analysis was carried out on the basis of the weight loss at 815 °C in air (ash). The carbon, hydrogen, sulphur and nitrogen contents of the samples were determined with a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The oxygen content was ascertained directly using a LECO-VTF-900 furnace coupled to the

microanalyzer. The analyses were performed with 1 mg of sample ground and sieved to <0.2 mm. The results were quoted as a mean of four values. In all cases, the experimental error was <0.5% of the absolute value.

The softening point and carbon yield of the pitches were determined according to the ASTM D3104 and ASTM D 4715 standards, respectively.

The samples were also characterized by liquid-state ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. $\text{CS}_2/\text{D}_2\text{O}$ was used as solvent and tetramethylsilane (TMS) as the chemical shift reference. P-1 was analyzed with relaxation agent Chromium acetylacetonate. Each sample was dissolved at a sample/solvent/relaxation agent ratio of 18/78/4 wt.% and then placed in a 5-mm NMR tube. AO and RP-1 were completely soluble at those conditions, while P-1 was only soluble in a 90 wt.%. A 400 MHz AMX Bruker NMR spectrometer was used. The quantitative $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra were recorded using an inverse gated decoupling (INVGATE) pulse sequence with a pulse width of 30° and a relaxation delay of 20 s [18] using a minimum of 10000 scans. Distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) and quaternary-only carbon spectra (QUAT) sequences were run using the Bruker microprograms, following the methodology proposed by Díaz and Blanco [19] and used to distinguish the type of C–Hx in the ^{13}C NMR spectra.

3. Results and discussion

The procedure followed in the present study for the preparation of the anthracene oil-based pitches is schematized in Fig. 1. This procedure consists of a first step in which the anthracene oil (AO) is thermally treated with air to produce a reaction product (RP-1) and, a second step, in which RP-1 is thermally treated in an inert atmosphere and then subsequently distilled to obtain an ash-free pitch with a softening point of 110 °C (P-1). This procedure also generates a by-product (unreacted anthracene oil, AO-2). According to the characterization results (Table 1), the thermal oxidative treatment involves the partial oxidation of the anthracene oil to form RP-1 (the oxygen content increases from 0.9 wt.%, for AO, to 1.5 wt.%, for RP-1). Oxidation is accompanied by an initial polymerization of the anthracene oil components (the carbon yield increases from 0 wt.%, for AO, to 8.2 wt.%, for RP-1). The thermal treatment and subsequent distillation step give rise to a more extensive polymerization of the components (carbon yield of 59.9 wt.%, for P-1) and remove a substantial amount of the oxygen introduced in the previous step (oxygen content 0.6 wt.%, for P-1). Those results are in agreement with those previously reported for similar samples obtained from other analytical techniques [4,6,8,11,20].

This preliminary characterization of the product reveals substantial changes in the molecular structure of the components. These changes will determine the subsequent pyrolysis behaviour of the products, and consequently, their ultimate application. In order to ascertain the exact nature of these changes an exhaustive

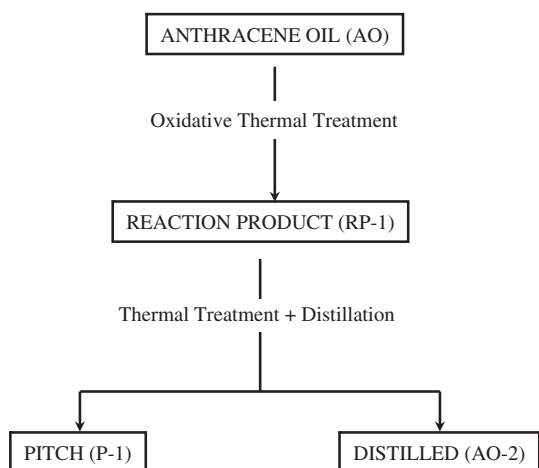


Fig. 1. Schematic diagram of the processing of anthracene oil to produce pitches.

Table 1
Main characteristics of the anthracene oil derived samples.

Sample	Elemental analysis (wt.%)					SP ^a	NMPI ^b	CY ^c
	C	H	N	S	O			
AO	92.0	5.6	0.9	0.5	1.0	–	0	0
AO-2	91.4	6.0	0.9	0.6	1.1	–	0	2
RP-1	91.6	5.4	1.0	0.5	1.5	–	0	8
P-1	93.3	4.5	1.1	0.5	0.6	112	3	60

^a Mettler Softening point (°C).

^b N-methyl-2-pyrrolidinone-insoluble content (wt.%).

^c Carbon yield (wt.%).

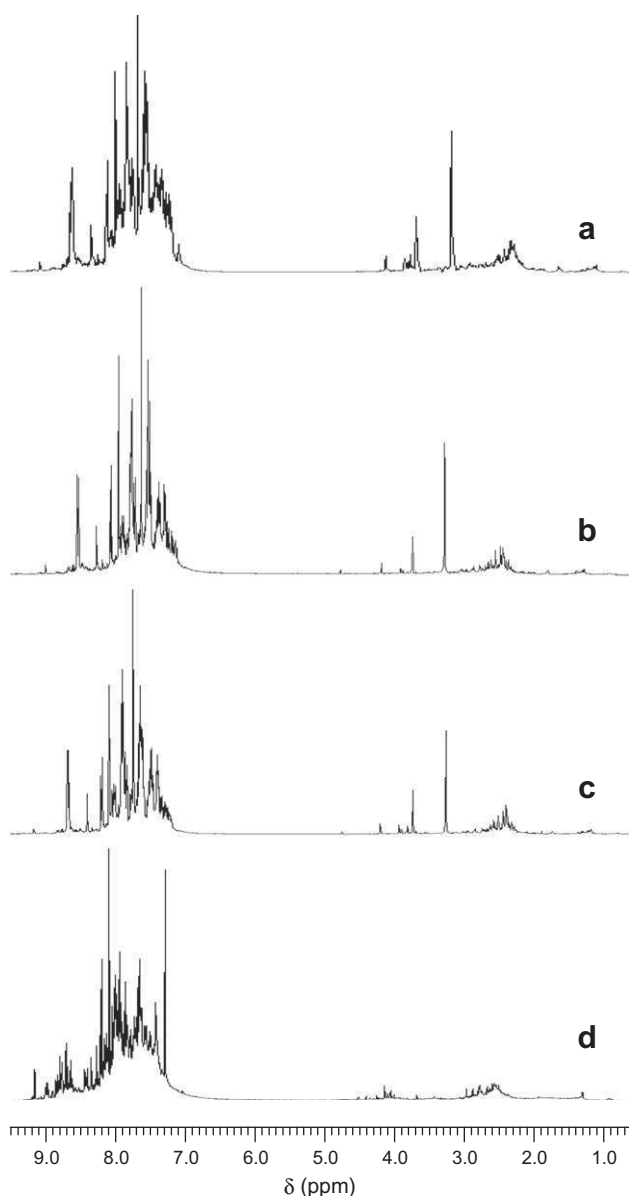


Fig. 2. ^1H NMR spectra of (a) AO, (b) RP-1, (c) AO-2 and (d) P-1.

characterization of the anthracene oil derivatives generated during the processing is required.

3.1. ^1H NMR analysis

Samples AO, AO-2 and RP-1 are completely soluble in CS_2 , while P-1 is only partially soluble in this solvent (90 wt.% of P-1 is soluble in this solvent). The ^1H NMR spectra of the four samples are shown in Fig. 2. All the samples show a similar spectral pattern: an intense signal in the region between 9.5 and 6.0 ppm, which is assigned to aromatic hydrogen (H_{ar}) and a less intense signal 4.5–0.5 ppm attributed to aliphatic hydrogen (H_{al}), Table 2. In all of the cases, the H_{ar} is over 0.82 (Table 3). It was found that the aromaticity follows the trend P-1 > RP-1 > AO-2 > AO, indicating that the preparation of AO leads to structures enriched in aromatic hydrogen.

Based on the finding of others authors [21,22], the ^1H NMR spectral regions were subdivided according to the nature of the hydrogen present in the samples, as shown in Table 2.

In the aromatic region, RP-1 has a higher amount of $\text{H}_{\text{ar}2}$ than the parent AO, and a similar value to that of AO-2 (Tables 3 and 4). The normalized $\text{H}_{\text{ar}2}/\text{H}_{\text{ar}}$ ratio indicates that 0.005 of the

aromatic protons in AO are $\text{H}_{\text{ar}2}$, while this proportion increases to 0.079 in RP-1 and to 0.099 in P-1. The values obtained for AO-2 are similar to those of RP-1. This is in agreement with the oxygen content in the previously mentioned samples (Table 1). Based on these $\text{H}_{\text{ar}2}$ values, it is suggested that oxidative treatment has a slight functionalization effect on the anthracene oil and leads to more sterically hindered and/or very pericondensed moieties. The aliphatic hydrogen was observed to be very sensitive to the oxidative treatment, specially the $\text{H}_{\alpha 1}$ hydrogen, which was rapidly consumed in the early stages of the anthracene oil preparation process (Table 3).

3.2. ^{13}C NMR spectra analysis

The use of ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR offers complementary information about the internal structure of the materials analyzed. The ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the samples are shown in Fig. 3.

Like the ^1H NMR spectra, those of ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR can be divided into different regions depending on the nature of the carbon [21,22]. Thus, the aromatic region can be determined by integrating the signals that appear in the chemical shift range of 108.0–160.0 ppm (Tables 2 and 5). As expected, the structures of all the samples analyzed are made up of aromatic carbon (C_{ar}) in a proportion higher than 0.938, with pitch P1 showing the highest proportion of aromatic carbon (0.980), as a consequence of the thermal treatment. The distilled fraction AO-2 has the second highest proportion of aromatic carbon (0.963), again as a result of the thermal treatment. It is also worth mentioning that, in agreement with the condensed aromatic structure proposed for these materials, the aromaticity of the carbon is higher than that of the hydrogen.

Due to the small number of aliphatic carbon present in the sample (C_{al}), the most noticeable feature in the aliphatic region is that, during the oxidative thermal treatment employed to produce RP-1 there is a decrease in the number of $\text{C}_{\alpha 2}$ carbon (i.e., CH_2 carbon in bridge/hydroaromatic structures), while the proportion of the other aliphatic carbon (CH_2 carbon and the CH_3 carbon, assigned by comparison with the DEPT experiments) remains nearly constant during the entire process (Table 5). In contrast, the aliphatic region in pitch P-1 is enriched in $\text{C}_{\alpha 2}$, indicating that these functionalities have formed as a consequence of the thermal treatment.

Taking into account that more than 94% of the carbon present in the structure of the samples analyzed are of an aromatic type, a detailed analysis of this region can be expected to yield important information relating to the internal structure of the samples. According to other authors [19], this aromatic region can also be subdivided into two different regions:

- (1). $\text{C}_{\text{ar}1,2}$ (129.5–160.0 ppm) which includes the region corresponding to catacondensed aromatic carbon and aromatic carbon both with heteroatomic or aromatic substituents ($\text{C}_{\text{ar}2}$), and the region corresponding to aromatic carbon joined to aliphatic chains ($\text{C}_{\text{ar}}^{\text{s}}$).
- (2). $\text{C}_{\text{ar}1,3}$ (108.0–129.5 ppm) corresponding to pericondensed aromatic carbon ($\text{C}_{\text{ar}3}$) and protonated aromatic carbon (CH_{ar}).

The $\text{C}_{\text{ar}1,2}$ signals correspond to quaternary carbon, which can be assigned in the carbon NMR spectra by comparison with the DEPT experiments, while the $\text{C}_{\text{ar}1,3}$ signals correspond both to quaternary carbon and to CH carbon which overlap each other in the spectra and so must be assigned by comparison with QUAT experiments. Furthermore, an estimation of these carbon can be performed by fitting the ^1H NMR, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR and elemental analysis data to the following equations [22]:

$$\text{C}_{\text{ar}2} = \text{C}_{\text{ar}1,2} - \text{C}_{\text{ar}}^{\text{s}} \quad (1)$$

Table 2
 ^1H NMR and ^{13}C (^1H) NMR spectral divisions.

^1H chemical shift range/ (ppm)	Symbol	Definitions	^{13}C chemical shift range/ (ppm)	Symbol	Definitions
0.5–1.0	H_γ	Aliphatic H in methyl or methylene g to an aromatic	17.0–23.0	CH_3	Methyl carbon
1.0–1.6	$\text{H}_{\beta 1}$	Aliphatic H in methyl or methylene b to an aromatic	23.0–29.5	CH_2	Methylene (CH_2) carbon α or further from an aromatic ring in 'free' side chain
1.6–2.0	$\text{H}_{\beta 2}$	Alicyclic H b to two aromatics (naphthenic, methylenes)	29.5–34.0	C_α	Methylene (CH_2) carbon α to an aromatic ring and β to another (acenaphthene type)
2.0–3.0	$\text{H}_{\alpha 1}$	Aliphatic H in methyl or methylene a to an aromatic, which can be attached in a g position to another or the same ring	34.0–39.5	C_f	Methylene (CH_2) carbon α to two aromatic rings (fluorene type)
3.0–3.69	H_a	Aliphatic H in methyl or methylene a to an aromatic ring and b to another aromatic ring (acenaphthene type)	39.5–49.3	$\text{C}_{\alpha 2}$	CH_2 carbon in bridge/hydroaromatic structures
3.69–4.5	H_f	Aliphatic H in methylene a to two aromatic rings (fluorene type)			
6.3–8.36	$\text{H}_{\text{ar}1}$	All other aromatic hydrogen	108.0–129.5	$\text{C}_{\text{ar}1,3}$	Pericondensed aromatic carbon ($\text{C}_{\text{ar}3}$) and protonated aromatic carbon (CHar)
8.36–9.5	$\text{H}_{\text{ar}2}$	Aromatic hydrogen in sterically hindered positions, in angular PAH's in very pericondensed PAH's or next to heteroatoms or H-N	129.5–160.0	$\text{C}_{\text{ar}1,2}$	Catacondensed aromatic carbon, aromatic carbon both with heteroatomic or aromatic substituents ($\text{C}_{\text{ar}2}$), and the region correspondent to aromatic carbon joined to aliphatic chains (C_{ar}^s)
6.3–9.5	H_{ar}	Total aromatic hydrogen			
0.5–2.0	H_{al}	Total aliphatic hydrogen	108.0–160.0	C_{ar}	Total aromatic carbon
–	$\text{H}_{\text{ar}}/\text{H}_{\text{al}}^d$	Hydrogen aromaticity index	17.0–49.3	C_{al}	Total aliphatic carbon
			–	$\text{C}_{\text{ar}}/\text{C}_{\text{al}}^e$	Carbon aromaticity index

Table 3
 Normalized integration data based on the ^1H NMR spectra.

Sample	H_{ar}		H_α			H_β		H_γ	H_{ar}	H_{al}	Har/Hal	$\text{H}_{\alpha 2}^1$
	$\text{H}_{\text{ar}2}$	$\text{H}_{\text{ar}1}$	H_f	H_a	$\text{H}_{\alpha 1}$	$\text{H}_{\beta 2}$	$\text{H}_{\beta 1}$					
AO	0.004	0.829	0.015	0.036	0.108	0.007	0.008	0.0001	0.833	0.173	4.818	0.051
AO-2	0.060	0.794	0.018	0.033	0.084	0.003	0.009	0.0001	0.853	0.147	5.819	0.050
RP-1	0.068	0.790	0.004	0.037	0.085	0.006	0.009	0.0000	0.859	0.141	6.077	0.041
P-1	0.090	0.819	0.025	0.025	0.051	0.010	0.005	0.0005	0.909	0.117	7.789	0.050

$$^1\text{H}_{\alpha 2} = \text{H}_f + \text{H}_a.$$

Table 4
 Normalized integration and parameters related to the data from ^1H NMR spectra.

Sample	$\text{H}_{\text{ar}2}/\text{H}_{\text{ar}}$	$\text{H}_{\text{ar}1}/\text{H}_{\text{ar}}$	$\text{H}_\alpha/\text{H}_{\text{al}}$	$\text{H}_\beta/\text{H}_{\text{al}}$	$\text{H}_\gamma/\text{H}_{\text{al}}$	H_f/H_a	$\text{H}_a/\text{H}_\alpha$	$(\text{H}_f + \text{H}_a)/\text{H}_\alpha$
AO	0.005	0.995	0.946	0.088	0.001	0.095	0.225	0.320
AO-2	0.070	0.930	0.914	0.086	0.000	0.134	0.243	0.377
RP-1	0.079	0.921	0.897	0.103	0.000	0.032	0.294	0.326
P-1	0.099	0.901	1.113	0.162	0.005	0.249	0.249	0.497

$$\text{C}_{\text{ar}}^s = \text{CC}_{\text{al}}/n \quad (2)$$

$$\text{C}_{\text{ar}3} = \text{CC}_{\text{ar}1,3} - (\text{CH}_{\text{ar}}) \quad (3)$$

$$\text{CH}_{\text{ar}} = 12\text{HH}_{\text{ar}} \quad (4)$$

where C and H are the carbon and hydrogen portions obtained from the elemental analysis (Table 1). The results of these findings are shown in Tables 5 and 6. As a general supposition, the determinations do not account for heteroatoms. The higher polydispersity of RP-1 and P-1 makes their results less exact.

According to the normalized CH_{ar} values (Table 5), more than 47% of aromatic carbon in all the samples is aromatic carbon joined to hydrogen. The results indicate that the AO-2 fraction has the highest value (0.611) and pitch P-1 the lowest (0.475). The decrease in aromatic CH carbon in pitch P-1 is accompanied by an increase in quaternary carbon $\text{C}_{\text{ar}2}$ and $\text{C}_{\text{ar}3}$, while the

proportion of carbon joined to aliphatic chains (C_{ar}^s) decreases slightly, indicating a more condensed structure as a result of polymerization reactions during the thermal treatment.

A comparison of the values obtained for AO and RP-1 shows that the main differences correspond to the C_{ar}^s carbon atoms where there is a decrease in the number of $\text{C}_{\text{ar}3}$ carbon atoms (Table 6).

An interesting comparative parameter is the Substitution Grade (SG) defined as the ratio between the carbon atoms joined to aliphatic chains (C_{ar}^s) and the carbon $\text{C}_{\text{ar}2}/\text{C}_{\text{ar}}^p$ (C_{ar}^s plus CH_{ar}). This parameter estimates the peripheral positions substituted by aliphatic structures (Table 6). The parent anthracene oil AO exhibits the smallest value for this parameter (0.017), followed by AO-2 (0.021), while P-1 and RP-1 both have similar values (0.028). These values indicate that RP-1 and P-1 exhibit a higher degree of peripheral positions substituted by aliphatic structures. It is also interesting to mention that, in general terms these values in the

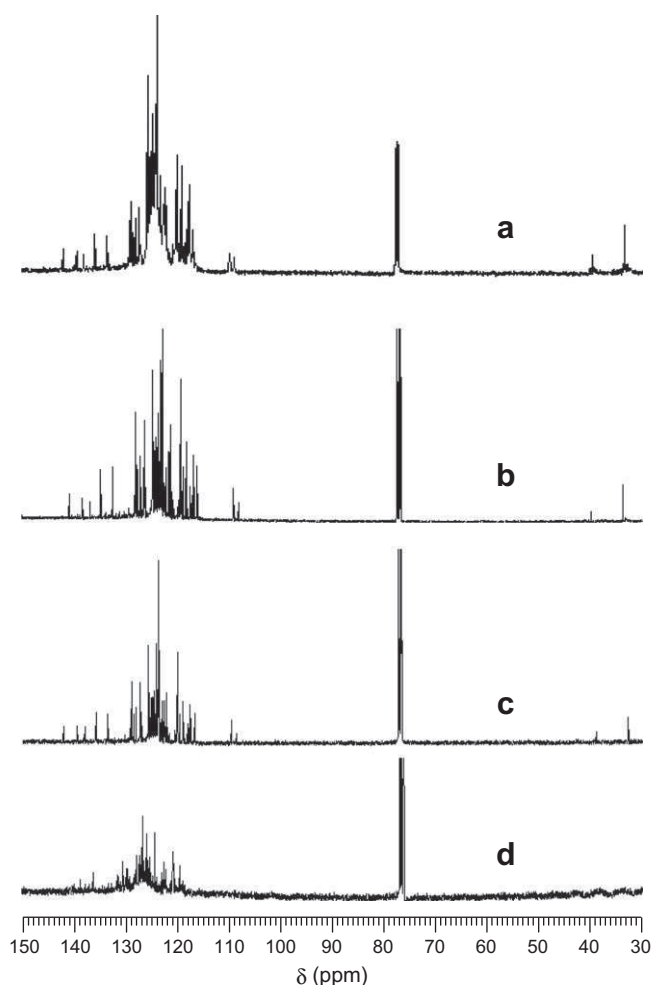


Fig. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of (a) AO, (b) RP-1, (c) AO-2 and (d) P-1.

Table 5
Normalized integration data based on the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra.

Sample	C_{ar}		C_{al}			C_{ar}	C_{al}
	$C_{\text{ar}1,2}$	$C_{\text{ar}1,3}$	$C_{\alpha 2}$	CH_2	CH_3		
AO	0.194	0.751	0.013	0.025	0.017	0.944	0.055
AO-2	0.217	0.746	0.010	0.020	0.006	0.963	0.036
RP-1	0.190	0.748	0.008	0.028	0.024	0.938	0.060
P-1	0.310	0.670	0.019	0.012	0.008	0.980	0.039

Table 6
Dickinson parameters of the aromatic carbon fractions.

Sample	$C_{\text{ar}2}$	$C_{\text{ar}3}$	$C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}}^{\text{p}}$		SG ^a	$C_{\text{ar}3}/C_{\text{ar}2}$	$C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}}^{\text{p}}$ ^b
			C_{ar}^{s}	CH_{ar}			
AO	0.168	0.134	0.010	0.557	0.017	0.79	0.30
AO-2	0.185	0.071	0.013	0.611	0.021	0.38	0.29
RP-1	0.160	0.129	0.016	0.553	0.028	0.80	0.28
P-1	0.262	0.149	0.014	0.475	0.029	0.57	0.52

^a Substitution Grade.

^b Average perimeter.

anthracene oil-based samples are much lower than those observed in conventional coal-tar pitches (0.060–0.120 [22]), indicating that these anthracene oil derivatives are mainly composed of aromatic rings.

The average perimeters of the aromatic structures can be estimated from the $C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}}^{\text{p}}$ ratio (Table 6). Samples AO, AO-2 and RP-1 show similar values (~ 0.30), whereas in pitch P-1 the average perimeter increases to 0.52, reflecting the strong influence of polymerization during the thermal treatment of the anthracene oil preparation process.

Although a more detailed characterization (including for example characterization of molecular masses) would lead to a more precise characterization of the samples, in general terms it was previously stated that lower $C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}}^{\text{p}}$ could be an indicative of low size of aromatic units, particularly if there is not pericondensation [19]. On the basis of this statement, the higher values of this parameter obtained for P-1 could be an indication of larger sizes of aromatic units. These results corroborate with previous analysis of similar samples [16]. Furthermore, P-1 also contains the greatest amount of pericondensation carbon (the highest value of $C_{\text{ar}3}$). All this seems to indicate that for P-1 the $C_{\text{ar}3}$ and $C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}}^{\text{p}}$ parameters are related to the large size of condensed aromatic ring systems present.

3.3. Structural changes during the oxidative treatment of the anthracene oil preparation process

The first step in the production of pitch from anthracene oil is an oxidative thermal treatment in the presence of air. An analysis of the NMR data obtained from AO and RP-1 provides an idea of the reactions involved and the final structure obtained in the process.

The NMR analysis shows that the CH_{ar} content is hardly modified during the reaction. However, it is evident that the oxidative treatment does modify the aliphatic carbon structure of the components. These modifications mainly affect those types of hydrogen associated with the aromatic carbon. There is a noticeable decrease in $\text{H}_{\alpha 1}$ (aliphatic hydrogen in methyl or methylene groups α to an aromatic ring) and H_{f} (fluorene-like hydrogen). This agrees with what has been previously stated that in oxidative thermal reactions, hydrocarbons with aliphatic hydrogen are more reactive [11].

The slight increase in oxygen content detected by the elemental analysis (not quantified in the NMR study) and the fact that the structures formed are more polymerized (greater carbon yield and NMPI content) suggest that polymerization reactions which lead to sterically hindered structures are favoured. Moreover, the higher $\text{H}_{\text{ar}2}/\text{H}_{\text{ar}}$ ratio in RP-1 with respect to AO (0.079 and 0.005, respectively) seems to indicate that the oxidative thermal process enhances the angularity of the final structure of the components [23]. On the other hand, the evolution of AO to RP-1 does not lead to an increased number of the $C_{\text{ar}2}/C_{\text{ar}}^{\text{p}}$ ratio (0.30 for AO and 0.28 for RP-1) or of the $C_{\text{ar}3}$ values (0.134 for AO and 0.129 for RP-1). This seems to indicate that there is no increase in perimeter of the aromatic units or pericondensation, which suggests that cross-linked structures are formed during this step of the anthracene oil process.

3.4. Structural changes during the thermal treatment and distillation of the anthracene oil preparation process

The second step in the processing of anthracene oil is the thermal treatment of RP-1, followed by distillation, to yield pitch P-1 and unreacted anthracene oil (AO-2). NMR analysis of the pitch reveals that P-1 has more aromatic hydrogen and aromatic carbon than RP-1 (Tables 3 and 5), especially aromatic hydrogen attributed to pericondensed or sterically hindered carbon (Table 3). In contrast, there is a more pronounced decrease in the number of aromatic carbon joined to hydrogen in P-1 than in RP-1. This is possibly due to the increase in pericondensed aromatic structures and/or due to a possible increase in catacondensed/heteroatomic-aromatic substituted

structures. The decrease in the number of aromatic carbon joined to aliphatic chains also lends support to these observations.

The few aliphatic chains that are still present in P-1 are mainly composed of fluorene-like structures and H_{β} hydrogen of naphthenic methylene or alicyclic hydrogen. The cracking of bi- and tri-methylene radicals might explain the decrease in the H_{α}/H_{γ} in the transition from RP-1 to P-1, while the increase in the proportion of H_{γ} could be due to the cracking of bridge/hydroaromatic structures.

To sum up, polymerization reactions enhance the structure of aromatic carbon. The fact that this process leads to an increase in H_{ar} content suggests that the success of the thermal treatment depends on cyclization reactions [24]. Such reactions are considered by some authors to be the initial step in the dehydrogenative polymerization process during the thermal treatment of pitch precursors to form carbon materials [25]. In the present study, this is supported by the decrease in total hydrogen content observed in the elemental analysis (Table 1). Condensation reactions, which lead to a decrease in the H_{ar} content, appear to be the least favourable mechanism for producing pitch [26]. However, examination of the H_{ar} content and ratio of percondensed/catacondensed-heteroatomic aromatic substituted carbon structures reveals that there was a decrease from RP-1 to AO-2 (the distilled fraction of the process). Furthermore, based on previous NMR studies on pitches, the compounds present in the insoluble part of P-1 (9 wt.%), which are therefore not evaluated by NMR, are likely to be the largest molecules and the most aromatic/fused, which support the assertion. Moreover, when polydisperse samples such as RP-1 or P-1 are analysed by NMR the most aromatic compounds are likely to be underestimated [16]. Therefore, the possibility of condensation reactions occurring during the process cannot be ruled out.

4. Conclusions

The reactions that take place during the processing of anthracene oil were monitored by means of nuclear magnetic resonance.

Analysis of the product generated in the first step of the processing (oxidative thermal treatment) provides evidence that the active sites for the polymerization of anthracene oil are located in the aliphatic chains, mainly H_f and some $H_{\alpha 1}$ hydrogen. While the basic aromatic structure of fused rings is retained, polymerization modifies the aliphatic structure and enhances the angularity of the final structure of the components (cross-linking reactions) which lead to more sterically hindered structures.

In the second step of the processing (thermal treatment followed by distillation), the changes affect the whole structure of the components, resulting in an increase in both carbon and hydrogen aromaticity. Thus, the reaction mechanism involved in the polymerization of anthracene oil mainly consists of cyclization reactions accompanied by the formation of H_f functionalities. Condensation reactions cannot be ruled out but, if they did occur, they would give rise to smaller compounds that would probably distil during the preparation process.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union's Research Fund for Coal and Steel research programme under Grant Agreement number RFCR-CT-2009-00004. The Spanish Science and Innovation Ministry (MAT2010-16194

and Ramon y Cajal research contract of Dr. P. Álvarez) is also acknowledged.

References

- Bermejo J, Fernandez AL, Granda M, Suelves I, Herod AA, Kandiyoti R, et al. Study of the polymerization of anthracene oil with $AlCl_3$ by chromatography and related techniques. *J Chrom A* 2001;919:255–66.
- Fernandez AL, Granda M, Bermejo J, Menendez R. Catalytic polymerization of anthracene oil with aluminium trichloride. *Carbon* 1999;37:1247–55.
- Fernandez JJ, Alonso F. Anthracene oil synthetic pitch: a novel approach to hybrid pitches. *Light Metals* 2004:499–502.
- Alvarez P, Granda M, Sutil J, Menendez R, Fernandez JJ, Viña JA, et al. Characterization and pyrolysis behaviour of novel anthracene oil derivatives. *Energy Fuels* 2008;22:4077–86.
- George A, Morgan TJ, Alvarez P, Millan M, Herod AA, Kandiyoti R. Fractionation of a coal tar pitch by ultrafiltration and characterization by size exclusion chromatography, UV-fluorescence and laser desorption–mass spectroscopy. *Fuel* 2010;89:2953–70.
- Alvarez P, Granda G, Sutil J, Santamaria R, Blanco C, Menendez R, et al. Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil. *Environ Sci Technol* 2009;43:8126–32.
- Herod AA, Kandiyoti R, Bartle KD. Characterization of heavy hydrocarbon by chromatographic and mass spectrometric methods: an overview. *Energy Fuels* 2007;21:2176–203.
- Herod AA, Bartle KD, Morgan TJ, Kandiyoti R. Analytical methods for characterizing high-mass complex polydisperse hydrocarbon mixtures: an overview. *Chem Reviews* 2012:3892–923.
- Perez M, Granda M, Santamaria R, Morgan T, Menéndez R. A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch. *Fuel* 2004;83:1257–65.
- Bermejo J, Granda Fernandez AL, Rubiera M, Suelves I F, Menendez R. Effects of thermal treatment on the composition and properties of air-blown anthracene oils. *Fuel* 2001;80:1229–31.
- Fernandez AL, Granda M, Bermejo J, Menendez R. Air-blowing of anthracene oil for carbon precursors. *Carbon* 2000;38:1315–22.
- Dominguez A, Blanco C, Santamaria R, Granda M, Blanco CG, Menendez R. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. *J Chrom A* 2004;1026:231–8.
- Bermejo J, Menendez R, Fernandez AL, Granda M, Suelves I, Herod AA, et al. A comparative study of the composition of anthracene oil polymerized by different treatments *Fuel* 2001;80:2155–62.
- Cristadoro A, Kulkarni SU, Burgess WA, Cervo EG, Räder HJ, Müllen K, et al. Structural characterization of the oligomeric constituents of petroleum pitches. *Carbon* 2009;47:2358–70.
- Morgan TJ, George A, Alvarez P, Millan M, Herod AA, Kandiyoti R. Characterization of molecular mass ranges of two coal tar distillate fractions (creosote and anthracene oils) and aromatic Standards by LD-MS, GC-MS, probe-MS and size-exclusion chromatography. *Energy Fuels* 2008;22:3275–92.
- Morgan TJ, George A, Davis DB, Herod AA, Kandiyoti R. Optimization of 1H & ^{13}C -NMR methods for structural characterization of acetone & pyridine soluble/insoluble fractions of a coal tar pitch. *Energy Fuels* 2008;22:1824–35.
- Dickinson EM. Average structures of petroleum pitch fractions by $^1H/^{13}C$ NMR spectroscopy. *Fuel* 1985;64:704–6.
- Cookson DJ, Smith BE. A selective approach to ^{13}C - 1H chemical shift correlation. *J. Mag. Reson.* 1984;57:355–62.
- Díaz C, Blanco CG. NMR: a powerful tool in the characterization of coal tar pitch. *Energy Fuels* 2003;17:907–13.
- Alvarez P, Granda M, Sutil J, Santamaria R, Blanco C, Menendez R. A unified process for preparing mesophase and isotropic material from anthracene oil-based pitch. *Fuel Process. Technol* 2011;92:421–7.
- Rongbao L, Zengmin S, Bailing L. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by carbon-13 and proton NMR spectroscopy. *Fuel* 1988;67:565–9.
- Dickinson EM. Structural comparison of petroleum fractions using proton and ^{13}C NMR spectroscopy. *Fuel* 1980;59:290–4.
- Zander M. Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Bjorseth A, editor. *Handbook of polycyclic and aromatic compounds*. New York: Marcel and Dekker; 1983. p. 1–26.
- Song H, Liu L, Qian SA, Zhang B. Structural features and formation mechanism of soluble fractions of mesophase pitch derived from 1,2,4,5-tetramethylbenzene methylene-bridged oligomer. *Fuel* 1996;75:1331–8.
- Guillen MD, Diaz C, Blanco CG. Characterization of coal tar pitches with different softening points by H-1 NMR – Role of the different kinds of protons in the thermal process. *Fuel Process. Technol* 1998;58:1–15.
- Lewis IC, Singer LS. Polynuclear aromatic compounds. In: Lawrence B, editor. *Advances in chemistry series* 217. Washington (DC): American Chemical Society; 1988. p. 269–85.

Preparation of mesoporous activated carbon fibers from anthracene oil-based pitch doped with Co naphthenate by catalytic activation

Grażyna Gryglewicz^{a*}, Iwona Wróbel-Iwaniec^a, Noel Diez^b, Patricia Alvarez^b, Marcos Granda^b, Rosa Menendez^b, Agata Śliwak^a, Jacek Machnikowski^a

^aWrocław University of Technology, Division of Polymer and Carbonaceous Materials, Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland

^bInstituto Nacional del Carbon, CSIC, P. O.Box 73. 33080-Oviedo, Spain.

* *Corresponding author:* Fax number: +48 713206506.

E-mail address: grazyna.gryglewicz@pwr.wroc.pl (G. Gryglewicz).

Abstract

Highly mesoporous activated carbon fibers (ACF) were prepared from an anthracene oil-based pitch doped with cobalt naphthenate (0.3, 1 and 3 wt.% of Co in pitch) by activation with steam. Thermogravimetric analysis and studies of spinnability confirm the interactions between the naphthenate and the pitch in the molten phase, mainly in the form of hydrogen transfer reactions, which improve the spinnability of the mixture. After spinning, the thus obtained green fibers were air stabilized and carbonized to produce carbon fibers with diameters of $\sim 30 \mu\text{m}$ and homogeneous distributions of Co within the carbon fiber. The catalytic activity of the Co is retained even at burn-off values of 85%. Analysis of the porous texture of ACFs indicates that the Co mainly catalyzes the formation of mesopores as a function of the amount of Co in the fiber and the degree of burn-off. It was observed that a channeling mechanism led to the formation of mesopore volumes of more than 60 % of the total pore volume. This mesoporosity further enhanced by acid washing.

1. Introduction

Commercial activated carbon fibers (ACF) are usually produced from PAN, phenol resin or pitch through processes of carbonization and activation with steam or CO₂ [1]. These fibers have a high specific surface area of up to 2000 m² g⁻¹, originating from the uniform slit-shaped micropores that open out directly onto the outer fiber surface [2]. The latter feature and the narrow diameter of the fibers (20-150 μm) are responsible for minimizing the restriction of diffusion. ACFs are widely used in gas separation and purification processes due to their high capacity and adsorption rate. However, the microporous nature of ACFs limits their application for some functions, such as the removal of large molecules during water purification, or as catalyst supports for macromolecule reactions.

An effective method widely studied in the literature to increase the mesopore content in activated carbon materials is the homogeneous distribution of metal catalysts within the carbon fiber prior to activation with steam or CO₂. A series of mesoporous activated carbons have been produced in powder form by the catalytic steam activation of petroleum pitch mixed with 1-3 wt.% of rare-earth metal complexes, i.e. Ln(C₅H₅)₃ and Ln(acac)₃ (Ln = Sm, Y, Yb, Lu) [3]. Spherical activated carbons with a developed mesoporosity have been obtained from petroleum pitch loaded with Fe, Ni and Co inorganic salts [4] and ferrocene [5]. Catalytic activation has also been successfully applied to the production of mesoporous activated carbons from lignite [6,7], sub-bituminous and bituminous coals [6,8], using Fe and Ti compounds as catalyst precursors. In the case of the carbon fibers, several transition metal compounds of Fe, Co or Ag have been employed as catalyst precursors to obtain ACFs from petroleum pitch [9-11] and phenolic resins [12-13]. ACFs with a high mesoporosity have been prepared from coal-tar pitch using yttrium acetylacetonate [14,15]. However, to our

knowledge the preparation of ACFs with a high mesoporosity has scarcely been investigated in coal-derived pitch fibres.

It should be emphasized that the amount of metal introduced and its distribution significantly affects the porous texture of the resultant ACFs. A very good distribution of the metal catalyst within the fiber is required for a more effective development of mesoporosity during activation. This represents a great challenge since metal or metal-containing particles have a tendency to aggregate during the heat treatment required to produce the carbon fiber precursor [16]. This is certainly the case of Pd nanoparticles which, when treated at temperatures above 750 °C, form inactive large particles [17]. Moreover the catalyst particle size could increase further during activation, leading to a gradual lowering of catalytic metal activity [17,18]. Deactivation of the catalyst may also take place due to the conversion of the active metal into inactive oxides, as in the case of Fe [11].

In a series of papers on metal-containing ACFs published by Basova et al. [10,18,19], special attention was paid to the chemical composition of isotropic petroleum pitch and the type of metal precursor used for preparing metal-containing pitch. It was thought that the formation of metal particles is determined by the extent of the interactions between the metal ions and the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the pitch during the preparation of the pitch fibers [18]. It was found that the porous texture of the resultant ACFs is related not only to the type of metal ions (in those studies Co, Ag and Pd) but also to the type of counterions [10]. Thus, the addition of Co in the form of nitrate salt promotes the formation of large micropores and small mesopores, whereas cobalt acetylacetonate generates large mesopores. This effectively means that counterions affect the particle size and distribution of the catalyst in the original metal salt-pitch mixture and heat-treated fibers.

We recently reported the preparation of novel anthracene oil-based carbon fibers which exhibit structural and mechanical properties competitive with other commercial carbon

fibers available on the market [20,21]. In the present work isotropic anthracene oil-based pitch doped with cobalt naphthenate has been successfully used as a precursor for the preparation of mesoporous ACFs by activation with steam. Cobalt naphthenate, with a cyclopentane derivative as counterion, was found to be an excellent catalyst precursor, as it ensures a homogeneous distribution of the metal precursor in the molten pitch and confers sufficient fluidity on the pitch to enable it to be spun, due to the interactions that occur between the naphthenate and pitch in the molten phase. To the best of our knowledge this is the first report on the use of cobalt naphthenate as catalyst precursor for catalytic activation.

2. Experimental

2.1 Materials

The fiber precursor used in this work was an isotropic anthracene oil-based pitch supplied by NalonChem S.A. (Spain) with a softening point of 218 °C (Mettler, ASTM D3104) and an elemental composition of: C, 92.10 wt.%; H, 4.20 wt.%; O, 1.85 wt.%; N, 1.35 wt.% (LECO, ASTM D5373). Its coke yield at 870°C was 58.0 wt.% and its aromacity index 0.68, as calculated by FTIR [22].

Cobalt naphthenate (Sigma-Aldrich), containing 6.5 wt.% of Co, was used as the catalyst precursor to prepare Co-doped pitches. Fig. 1 shows the chemical structure of cobalt naphthenate.

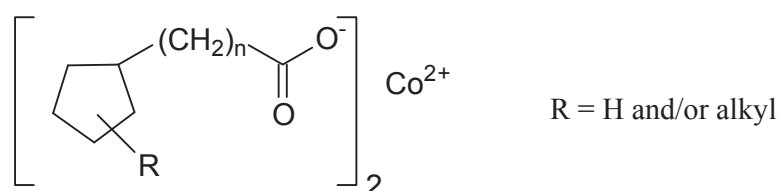


Fig. 1. Cobalt naphthenate.

2.2 Preparation of Co-doped pitches

Co-doped pitches were prepared using a vertical reactor equipped with a mechanical stirrer. 50 g of anthracene oil-based pitch were heated to 260 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ in a nitrogen flow of 20 dm³ h⁻¹, and then cobalt naphthenate was slowly added to the molten pitch. An appropriate volume of Co precursor was adjusted so as to obtain pitch samples with 0.3, 1 and 3 wt.% of Co. The resulting mixture was stirred at 260 °C for 1 h. For comparative purposes, the single parent pitch was also thermally treated in the same experimental conditions as those used to obtain the doped pitch.

2.3 Preparation of Co-doped carbon fibers

The Co-doped anthracene oil-based pitches were melt-spun into fibers using a laboratory-scale device described in detail elsewhere [20]. 30 g of each doped pitch were heated up to a temperature 20-44 °C above their softening points, and then extruded through a stainless steel monohole spinneret (diameter of 500 µm) by applying a nitrogen pressure of 1-2.5 bar. The filaments of extruded pitch (green fibers) were collected on a spool operating at a winding speed of 250 cm s⁻¹.

The green Co-doped fibers were stabilized from 180°C to 270 °C under an air flow of 20 L h⁻¹ at a heating rate of 1 °C min⁻¹. After stabilization, the fibers were carbonized to 870 °C at a heating rate of 15 °C min⁻¹ and a soaking time of 15 min under a nitrogen flow of 40 L h⁻¹. The resultant carbon fibers were labeled as CFXCo, where X refers to the percentage of Co in the doped pitches (0.3, 1 or 3 wt.%).

2.4 Activation of Co-doped carbon fibers

2 g of Co-doped carbon fibers were placed in a quartz crucible, which was suspended from a thermobalance to monitor the evolution of the sample mass during the activation process. The sample was heated to 850 °C under a nitrogen flow. Once this temperature was reached, the nitrogen was replaced by steam. Activation continued, reaching different values

of burn-off (i.e. 30, 50, 75 and 85 %). When burn-off had reached the desired values, the steam was replaced by a nitrogen flow and the sample was allowed to cool down to room temperature. The resultant activated carbon fibers were labelled as ACFXCo/Y, where X refers to the percentage of Co in the doped pitches (0.3, 1 or 3 wt.%) and Y the burn-off achieved.

2.5 Methods of characterization

Thermogravimetric experiments were carried out on a TA SDT 2960 analyzer. 10 milligrams of each sample, < 0.4 mm particle size, was placed in a crucible which was then placed inside the thermobalance. The temperature was increased to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under a nitrogen flow of 100 ml min⁻¹. The theoretical curves of the mixtures were constructed by calculating the weighted mean of the parent pitch and cobalt naphthenate curves, taking into account their respective proportions within the mixture.

The textural parameters of the ACFs were determined from N₂ adsorption-desorption isotherms recorded at 77 K on a Nova 2200 (Quantachrome) instrument. Prior to the measurements, the samples had been outgassed overnight at 300 °C. The specific surface area S_{BET} was calculated using the BET method. The amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of p/p₀=0.96 was used to determine the total pore volume (V_T). The BJH method was applied to the desorption branch of the N₂ isotherm to calculate the mesopore volume (V_{BJH}). The Kelvin condensation theory was applied to determine the mesopore volume distribution [23]. The micropore volume V_{DR} was estimated from the Dubinin-Radushkevitch equation.

The changes in the morphology and Co distribution of the pitch fibers during carbonization and activation were monitored on a scanning electron microscope (SEM) using an Evo LS15 Zeiss microscope coupled to an Energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) Brucker 29 eV and a back-scatter detector (BSE) for elemental characterization. For a more detailed examination of the morphology of the ACFs the FESEM technique was applied using

a Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Merlin Zeiss microscope (Carl Zeiss SMT, 3.0 kV).

3. Results and discussion

3.1 Effect of Co on the preparation of carbon fibers

Co-doped anthracene oil-based carbon fibers were obtained by adding 0.3, 1 and 3 wt.% of cobalt naphthenate to the parent pitch prior to spinning. After spinning and oxidative stabilization, the pitch fibers were observed to have a homogeneous distribution of Co in their pitch matrix (Fig. S1 and S2, see supporting information). The resultant carbon fibers have an average diameter of $\sim 30 \mu\text{m}$, smooth surfaces and homogeneous distributions of Co (Fig. 2 a-f). BSE cross-section images of the carbonized fibers (Fig. 2 g-i) indicate that the size of the Co-containing particles increases slightly as the amount of Co in the mixture increases, from $\sim 20 \text{ nm}$ in the case of a 0.3 wt.% Co up to $\sim 40 \text{ nm}$ when a 3 wt.% Co is used. The average size of the particles in this case can be seen to have broader distributions (Fig. 2i), with values varying from ~ 15 to $\sim 40 \text{ nm}$. As in the case of other Co precursors [10], the XRD results confirmed that the reduction of cobalt naphthenate to metallic Co occurs during carbonization, i.e., after the oxidative stabilization of the fibers (see supporting information). The above results demonstrate that cobalt naphthenate provides a good alternative for producing Co-doped carbon fibers with homogeneous distributions of nanometric Co. To evaluate the effect of the Co precursor on the fiber processing, further analyses were conducted.

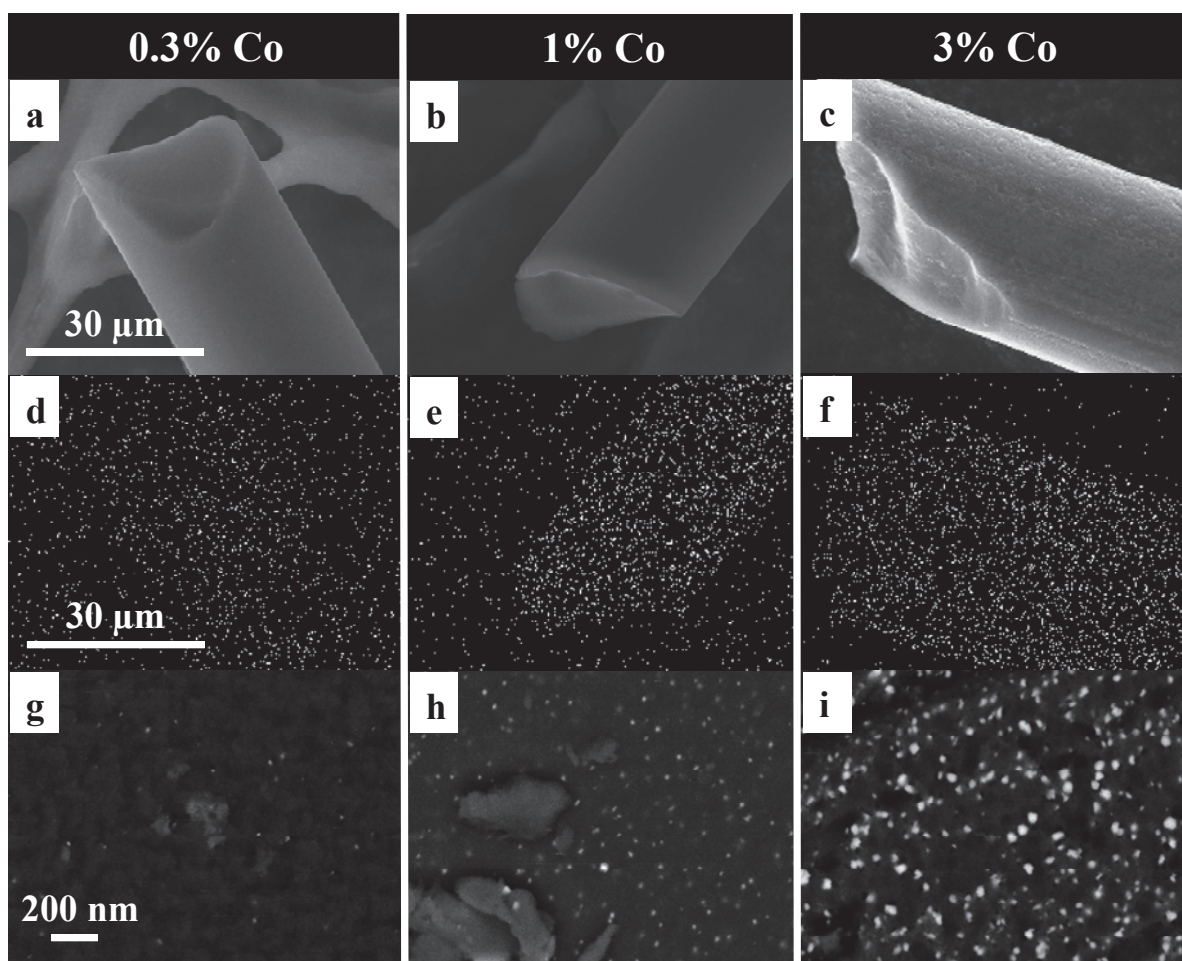


Fig. 2. Images of FESEM (a-c), corresponding EDX-Co mapping (d-f) and BSE cross-sections images (g-i) of Co-doped anthracene oil-based carbon fibers containing 0.3, 1 and 3 wt.% Co.

During the mixing process it was observed that the addition of higher amounts of cobalt naphthenate led to a larger drop in the softening point of the mixture (Fig. 3, triangles) compared to the softening point of the parent anthracene oil-based pitch treated under the same mixing conditions (231 °C, Fig. 3). The fact that cobalt naphthenate is a liquid may also contribute to improving spinnability. Interestingly, the difference in temperature between the softening point and the spinning temperature required for spinning the Co mixtures (Fig. 3, arrows), which is typically 30 °C for the parent anthracene oil-based pitches [20,21], also decreases with the increase in Co content. Moreover, the pitch containing 0.3 wt.% Co required the application of a nitrogen pressure of 2.5 bar to enable the pitch to be extruded

through the spinnerette. This pressure had to be decreased further to 1 bar for 1 and 3 wt.% Co. The different behaviors of the doped samples suggest that cobalt naphthenate interacts with the pitch in the molten phase, as a result of which the fluidity of the mixture is modified.

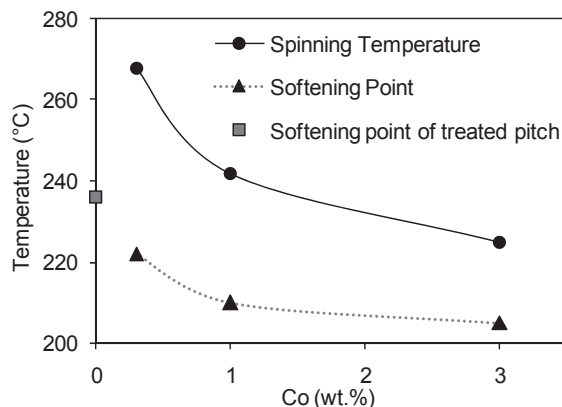


Fig. 3. Variation in the softening point and spinning temperature of Co-doped pitches with 0.3, 1 and 3 wt% Co.

It has been suggested [19] that particle growth during the processing of the doped fibers is controlled by interactions established in the molten phase between the metal ions and the π electrons of the aromatic units present in the pitch, which are favoured or inhibited by the action of the counterion. This is apparently what is happening in our case, since homogeneous distributions of nanometric Co-containing particles were found after carbonization. However in the light of our previous results it is possible that naphthenate, as the counterion, is playing a more active role in the molten phase and is itself reacting with the pitch components. This would agree with the fact that hydroaromatic and naphthenic rings are the main hydrogen donor groups in pitch based systems [24,25]. Thus the advantage of using cobalt naphthenate rather than other Co precursors is that it offers an alternative for ensuring a homogeneous distribution of Co in the carbon fiber and, at the same time, it improves the fluidity and hence spinnability of the doped pitches.

After carbonization, Co particles were obtained, as determined by XRD (Fig. 4).

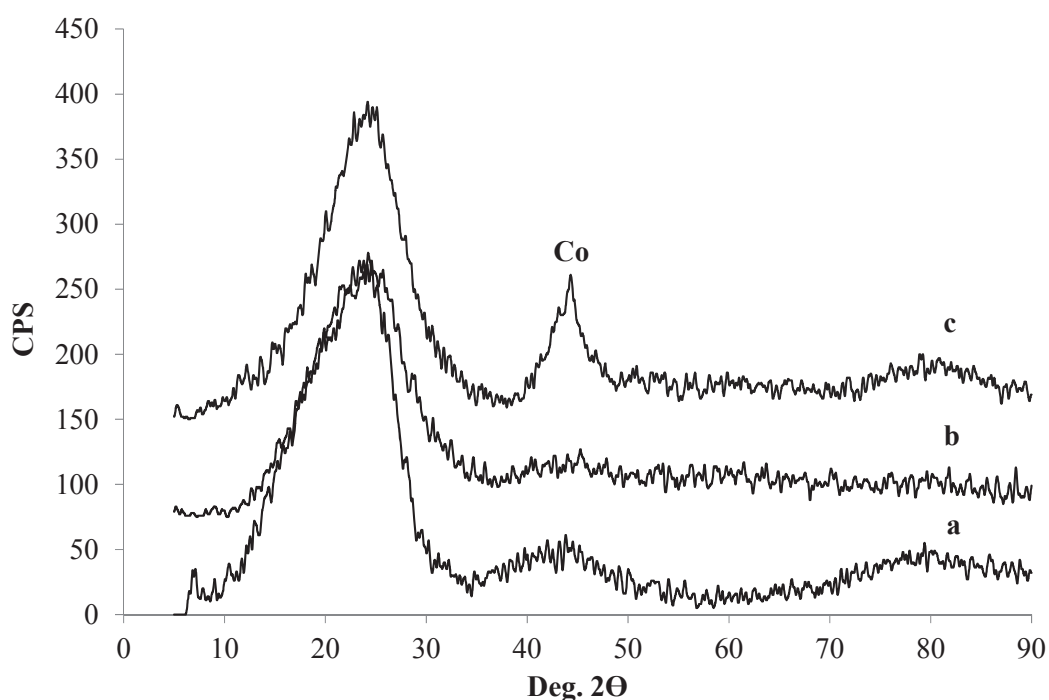


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of a) green, b) stabilized and c) carbonized fibres containing 3% wt.% Co.

3.2 Catalytic gasification of Co-doped anthracene oil-based carbon fibers

3.2.1 Effect of Co on the catalytic gasification of Co-doped anthracene oil-based carbon fibers

Anthracene oil-based carbon fibers were gasified under a CO₂ atmosphere. The presence of Co particles within the carbon fibers accelerates the activation rate for all the amounts of Co studied (Fig. 5a). As an example, in the case of the parent pitch, the activation time required to reach 50 % burn-off is 125 min, whereas in the case of the doped pitches this value decreases to less than 105 min in all cases. Interestingly, for a certain burn-off value, the decrease in time with the amount of Co is not linear and when the Co in the fiber increases from 1 wt.% to 3 wt.%, the activation time increases again to values slightly lower than those obtained for 0.3 wt.% Co. This may be due to the increment in Co particle size observed in

the sample containing 3 wt.% Co (Fig. 2) which, according to other authors, would reduce the efficiency of the catalytic reactions [18].

In all the cases, the ACFs retain their fibrillar shape. It is also worth pointing out that the Co particles seem to maintain their catalytic activity during carbon gasification even at values of burn-off as high as 85 %, as in the case of the sample with 1 wt.% Co (Fig. 5b). A gradual increase in the roughness of the surface and a greater number of large pores are also evident from these images (Fig. 5b, insets).

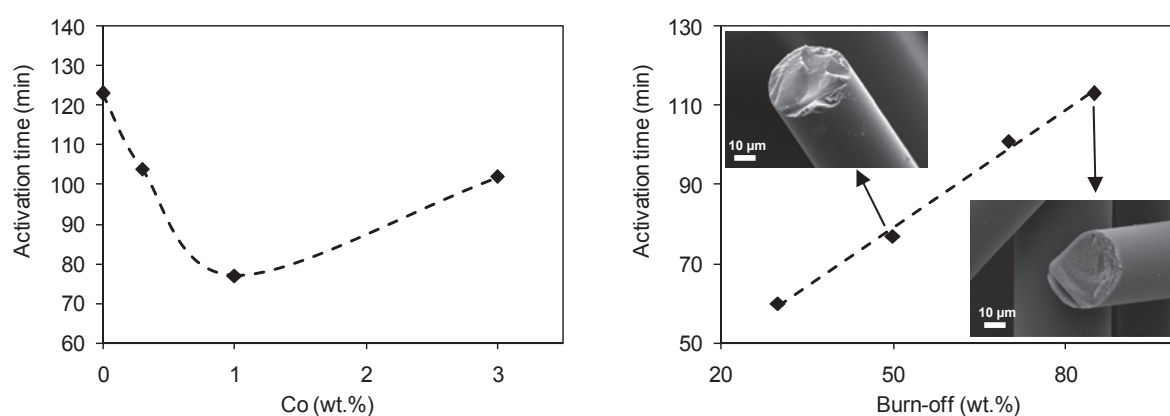


Fig. 5. Variation in the activation time of anthracene oil-based carbon fibers with (a) the Co content for a burn-off value of 50% and (b) the burn-off for a Co content of 1 wt.%. Insets in (b) correspond to a FESEM image of carbon fibers obtained at 50 and 85% burn-off.

3.2.2 Porous texture development of Co-doped anthracene oil- based carbon fibers

Representative nitrogen adsorption isotherms obtained for activated anthracene oil-based carbon fibers containing different amounts of Co are shown in Fig. 6. For purposes of comparison, the isotherm of the activated undoped carbon fibers is included. The porous textural parameters calculated from the isotherms are summarized in Table 1.

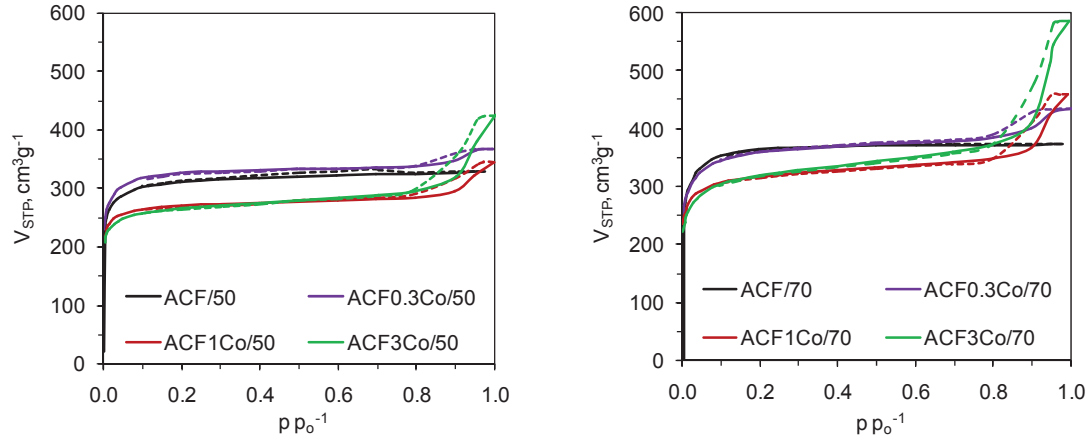


Fig. 6. Adsorption (—) and desorption (---) isotherms of N₂ at 77 K for ACF produced from pitch doped with different amounts of Co at (a) 50% and (b) 70% burn-off.

Table 1. Porous textural parameters of ACFs prepared from Co-doped anthracene oil-based pitch.

Sample	Burn-off	S _{BET}	V _T	V _{BJH}	V _{DR}	V _{BJH} /V _T
	%	m ² g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	cm ³ g ⁻¹	%
ACF	50	1170	0.486	0.042	0.477	9
	70	1414	0.578	0.048	0.564	8
ACF0.3Co	50	1265	0.521	0.097	0.486	19
	70	1380	0.617	0.159	0.479	26
ACF1Co	30	945	0.442	0.111	0.383	25
	50	1042	0.507	0.147	0.425	29
	70	1222	0.658	0.271	0.496	41
ACF3Co	85	1328	0.750	0.367	0.533	49
	50	1017	0.603	0.290	0.369	48
	70	1212	0.845	0.488	0.432	58
ACF3Co/d	70	1397	0.945	0.536	0.492	57

The shape of the curves obtained for undoped ACFs at the different burn-offs (Fig. 6) is representative of type I isotherms, according to the BDDT classifications, with a pronounced knee at low relative pressures, which is indicative of a microporous nature [23]. An increase in burn-off promoted further activation and led to an increase in BET surface (from 1170 m²

g^{-1} for a 50 % burn-off to $1414 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for a 70 % burn-off), which is mainly due to an increase in micropore volume (from 0.477 to $0.564 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for a 50 and 70 % burn-off respectively). The mesopore volume V_{BJH} remained below $0.048 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in all cases. Furthermore, the size of the mesopores was found to be lower than 10 nm , as can be seen in Fig. 7. This agrees with the mechanism of steam activation proposed for the formation of micropores in undoped fibres. The low formation of mesopores in this case is attributed to the widening of micropores at higher burn-off values [26].

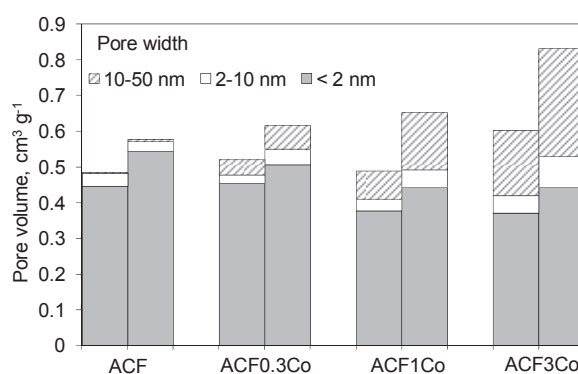


Fig. 7. Effect of Co doping on the development of porosity in ACF obtained at two different values of burn-off (50 and 70%).

The incorporation of Co to the carbon fiber produced a slight decrease in BET surface area at similar values of burn-off (Table 1). As can be seen in Fig. 6, the isotherms show a progressive widening of the knee at low relative pressures as the cobalt content increases. This effect is accompanied by the appearance of a slight hysteresis of Type H4 at high relative pressures [10]. This behavior is characteristic of microporous carbons with pore size distributions extending into the mesopore range.

It can be observed that, at a certain value of burn-off, the increase in Co in the fibers leads to the development of mesoporosity, while the micropore volume decreases (Table 1). Thus, at 70 % burn-off, the micropore volume decreases from $0.564 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the ACF obtained from the undoped pitch to $0.496 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for ACF1Co and to $0.432 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for

ACF3Co, while the mesopore volume rapidly increases from $0.048 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for the ACF obtained from the undoped pitch to $0.271 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for ACF1Co and to $0.488 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for ACF3Co.

Of particular interest is the increase in micropore volume with increasing activation time in the case of samples containing 1 wt.% and 3 wt.% Co. As an example, the micropore volume in ACF1Co increases from $0.383 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ to $0.533 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ when the burn-off increases from 30 % to 85 %. This increment in the micropore volume with burn-off is accompanied by a marked increase in the BET surface area, from $945 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for ACF1Co/30 to $1328 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for ACF1Co/85. These findings suggest that competitive mechanisms (non-catalytic gasification leading to micropore development and catalytic gasification leading to mesopore development) occur simultaneously during the activation of Co-containing carbon fibers.

ACF3Co/70 is characterized by the highest mesoporous content. The mesopore volume is $0.488 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which constitutes 58 % of the total pore volume. A further enhancement of mesoporosity up to values of $0.536 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ can be achieved by treating the ACF with diluted HCl (ACF3Co/d), which removes Co-containing particles from the porous system (Table 1).

It was of particular interest to determine the size of the pores produced during catalytic gasification. As can be seen in Fig. 6, the hysteresis passes to higher values of p/p_0 with burn-off. For the ACF1Co produced at 30 % burn-off (Fig. 7), there is a considerable presence of small mesopores with a width of 2-10 nm. At burn-off values of 50 % and higher, the presence of large mesopores between 10 and 50 nm becomes predominant.

Examination of the cross-sections of the Co-doped anthracene oil-based activated carbon fibers (Fig. 8) reveals the presence of Co-containing particles with an average size similar to that of the carbonized fibers (~40 nm). The lack of aggregation during the activation process (which was reported to occur in other works [17,27], may explain why the

catalytic activity exhibited by the Co compounds during the gasification of anthracene oil-based carbon fibers remains at the same level regardless of the burn-off, as can be seen in Fig. 5b.

FESEM observation (Fig. 8) also reveals that channels form within the carbon material due to traces of mobile Co-containing particles during the catalytic gasification of the carbon fibers. This lends support to the mechanism suggested by Marsh [16] whereby metal particles gasify carbon in their immediate vicinity by introducing meso- and macropores, via a process of pitting and channeling, into the carbon fibers. The channeling effect of a Co catalyst gives rise to the formation of mesopores. The width of the mesopores appears to come within the range of the size of catalytic particles, as observed by Yoshizawa et al. [6].

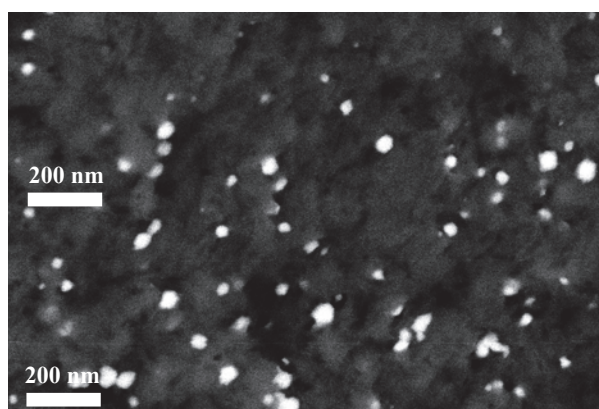


Fig. 8. Images of FESEM of ACF3Co obtained at 70% burn-off.

4. Conclusions

ACFs with a high mesopore content have been successfully prepared from Co-doped isotropic anthracene oil pitch. Cobalt naphthenate was found to be an excellent metal precursor, since it ensures a homogeneous distribution of Co-containing particles in the pitch

on spinning. Furthermore, due to the chemical composition of the naphthenate, hydrogen transfer reactions with the pitch components were promoted in the molten phase. This contributed to a decrease in the softening point and facilitated spinning. The homogeneous distribution of Co particles (~20-40 nm) remained uniform during fiber processing (stabilization and carbonization).

The Co particles in the carbon fiber exhibited a noticeable catalytic activation ability during gasification, leading to mesopore volumes as large as $0.488 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which represents 58 % of the total pore volume of the fibre, and with no loss of catalytic activity even when burn-off is as high as 85 %. Microporosity also developed in the ACFs due to simultaneous non-catalytic gasification processes. FESEM provided evidence of a channeling mechanism during the formation of the mesopores.

The subsequent removal of Co containing particles in ACFs increased the mesopore volume up to values of $0.536 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, the BET surface area reaching nearly $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Such textural characteristics, which are signs of a highly developed mesoporosity and microporosity, lend themselves to a wide range of potential applications.

Supporting Information

FESEM and EDX images of Co-doped anthracene oil-based pitches and fibers, and XRD spectra of Co-doped anthracene oil-based carbon fibers.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union's Research Fund for Coal and Steel research programme under Grant Agreement number RFCR-CT-2009-00004. Assistance from the Spanish Science and Innovation Ministry

(MAT2010-16194 and Ramon y Cajal research contract of Dr. P. Álvarez) is also acknowledged.

References

- [1] Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. In: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol 21, New York; Dekker; 1988 p. 1-146.
- [2] Yoon SH, Korai Y, Mochida I. Carbon fibers and active carbon fibers. In: Marsh H, Rodríguez-Reinoso F, editors. Sciences of Carbon Materials, Alicante; University of Alicante Press; 2000 p. 287-325.
- [3] Tamai H, Kakii T, Hirota Y, Kumamoto T, Yasuda H. Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules. Chem Mater 1996;8(2):454-62.
- [4] Liu Z, Ling L, Qiao W, Lu C, Wu D, Liu L. Effects of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon. Carbon 1999;37(8):1333-35.
- [5] Liu Z, Ling L, Qiao W, Lu C. Preparation of pitch-based spherical activated carbon with developed mesopore by the aid of ferrocene. Carbon 1999;37(4):663-67.
- [6] Yoshizawa N, Yamada Y, Furuta T, Shiraishi M, Kojima S, Tamai H. Coal-based activated carbons prepared with organometallics and their mesoporous structure. Energy Fuels 1997;11(2):327-30.
- [7] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G, Gryglewicz S. Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange. Micropor Mesopor Mater 2004;76(1-3):193-201.

- [8] Gryglewicz G, Lorenc-Grabowska E. Mesoporous activated carbons from Ca and Fe exchanged sub-bituminous and bituminous coals. *Carbon* 2004;42(3):688-91.
- [9] Lee YS, Basova YV, Edie DD, Reid LK, Newcombe SR, Ryu SK. Preparation and characterization of trilobal activated carbon fibers. *Carbon* 2003;41(13):2573-2584.
- [10] Basova YV, Edie DD, Badheka PY, Bellam HC. The effect of precursor chemistry and preparation conditions on the formation of pore structure in metal-containing carbon fibers. *Carbon* 2005;43(7):1533-45.
- [11] Alcañiz-Monge J, Lillo-Rodenas MA, Bueno-Lopez A, Illan-Gomez MJ. The influence of iron chloride addition to the precursor pitch on the formation of activated carbon fibers. *Micropor Mesopor Mater* 2007;100(1-3):2002-9.
- [12] Oya A, Yoshida S, Alcaniz-Monge J, Linares-Solano A. Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon* 1995;33(8):1085-90.
- [13] Oya A, Yoshida S, Alcaniz-Monge J, Linares-Solano A. Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores. *Carbon* 1996;34(1):85-90.
- [14] Tamai H, Ikeuchi M, Kojima S, Yasuda H. Extremely large mesoporous carbon fibers synthesized by the addition of rare earth metal complexes and their unique adsorption behaviors. *Adv Mater* 1997;9(1):55-58.
- [15] El-Merraoui M, Tamai H, Yasuda H, Kanata T, Mondori J, Nadai K, et al. Pore structure of activated carbon fibers from organometallics/pitch composites by nitrogen adsorption. *Carbon* 1998;36(12):1769-76.
- [16] Marsh H, Diez MA, Kuo K. In: Lahaye J, Ehrburgor P, editors. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, Dordrecht, Netherlands; Kluwer Academic Publishers; 1991 p. 205.

- [17] Wu X, Gallego NC, Contescu CI, Tekinalp H, Bhat VV, Baker FS, et al. The effect of processing conditions on microstructure of Pd-containing activated carbon fibers. *Carbon* 2008;46(1):54-61.
- [18] Basova YV, Edie DD. Precursor chemistry effects on particle size and distribution in metal-containing pitch-based carbon fibers-an hypothesis. *Carbon* 2004;42(12-13): 2748-51.
- [19] Basova YV, Edie DD, Lee YS, Reid LK, Ryu SK. Effect of precursor composition on the activation of pitch-based carbon fibers. *Carbon* 2004;42(3):485-95.
- [20] Díez N, Álvarez P, Santamaría R, Blanco C, Menéndez R, Granda M. Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fiber preparation. *Fuel Processing Technology* 2012;93(1):99-104.
- [21] Berruero C, Álvarez P, Díez N, Granda M, Menéndez R, Blanco C, et al. Characterisation and feasibility as carbon fiber precursors of isotropic pitches derived from anthracene oil. *Fuel* 2012;101(11):9-15.
- [22] Álvarez P, Granda M, Sutil J, Santamaría R, Blanco C, Menéndez R, et al. Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil. *Environ Sci Tech* 2009;43(21):8126-32.
- [23] Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, surface area and porosity, London; Academic Press; 1997.
- [24] Yokono T, Marsh H, Yokono M. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitch:¹H NMR study of hydrogen transfer to anthracene. *Fuel* 1981;60(7):607–11.
- [25] Álvarez P, Díez N, Santamaría R, Blanco C, Menéndez R. Novel coal-based precursors for cokes with highly oriented microstructures. *Fuel* 2012;95:400–6.
- [26] Vilaplana-Ortego E, Maciá-Agulló JA, Alcañiz-Monge J, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Comparative study of the micropore development on physical activation of carbon fibers from coal tar and petroleum pitches. *Micropor Mesopor Mater* 2008;112:125-32.

[27] Oya A, Wakahara T, Yoshida S. Preparation of pitch-based antibacterial activated carbon fiber. *Carbon* 1993;31(8):1243-7.

FIGURES CAPTIONS

Fig. 1. Cobalt naphthenate.

Fig. 2. Images of FESEM (a-c), corresponding EDX-Co mapping (d-f) and BSE cross-section images (g-i) of Co-doped anthracene oil-based carbon fibers containing 0.3 wt.%, 1 wt.% and 3 wt.% Co.

Fig. 3. Variation in the softening point and spinning temperature of Co-doped pitches with 0.3, 1 and 3 wt% Co.

Fig. 4. TG curves of (a) cobalt naphthenate, (b) the parent pitch, (c) a mixture of pitch containing 3 wt.% Co, (d) a theoretical mixture of pitch containing 3 wt.% Co.

Fig. 5. Variation in the activation time of anthracene oil-based carbon fibers with (a) the Co content for a burn-off value of 50% and (b) the burn-off for a Co content of 1 wt.%. Insets in (b) correspond to a FESEM image of carbon fibers obtained at 50 and 85% burn-off.

Fig. 6. Adsorption (—) and desorption (---) isotherms of N₂ at 77 K for ACF produced from pitch doped with different amounts of Co at (a) 50% and (b) 70% burn-off.

Fig. 7. Effect of Co doping on the development of porosity for ACF obtained at two different values of burn-off (50 and 70%).

Fig. 8. Images of FESEM (a) and BSE cross-section surface (b) of ACF₃Co obtained at 70% burn-off.

TABLE CAPTION

Table 1. Porous textural parameters of ACFs prepared from Co-doped anthracene oil-based pitch.

DOI: 10.1002/adfm.((please insert DOI))

Tailoring Micro-Mesoporosity in activated carbon fibers to enhance SO₂ catalytic oxidation

By *Noel Diez, Patricia Alvarez, Marcos Granda, Grażyna Gryglewicz, Iwona Wróbel-Iwaniec, Agata Śliwak, Jacek Machnikowski and Rosa Menendez**,

[*] Prof. R. Menendez, Dr. P. Alvarez, Dr. M. Granda, Mr. N. Diez,
2Instituto Nacional del Carbon, CSIC,
P. O.Box 73. 33080-Oviedo, Spain
E-mail: rosmenen@incarc.csic.es

Prof. G. Gryglewicz, Mrs. I. Wróbel-Iwaniec, Mrs. A. Śliwak, Prof. J. Machnikowski,
Wrocław University of Technology, Division of Polymer and Carbonaceous Materials,
Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland

Keywords: Carbon fiber, Cobalt naphtenate, mesopores, SO₂ adsorption

We report herein on the enhancement of the SO₂ adsorption of activated carbon fibers by tailoring a specific micro-mesoporous structure in the activated carbon fibers used. This architecture is obtained via metal catalytic activation with a novel precursor, cobalt naphtenate, which also enhances spinability and carbon fiber yield. We demonstrate that a pore structure combining micropores and large mesopores is the main factor responsible for a catalytic activity in the SO₂ oxidation superior to other similar microporous activated carbon fibers as well as N-enriched carbons described in the literature, which represents a good starting point for the development of a new generation of catalytic materials

1. Introduction

High amounts of SO₂ are nowadays released into the atmosphere, mainly from coal-fired power plants, petroleum refineries and on-road vehicles. The atmospheric oxidation of this SO₂, which preferentially occurs in liquid phase (clouds, fog) leads to the formation of acid rain that causes health complications, acidity of soil and mineral waters and the rapid abrasion of buildings and monuments.^[1,2] In order to reduce these emissions, numerous techniques

have been developed. One of the most studied of these methods has been the elimination of SO₂ in the flue gases during combustion or post combustion.^[3]

The methods that have been industrially used to desulfurize flue gases involve the chemisorption in alkaline sorbents such as CaO, CaCO₃ or Na₂CO₃. However, these methods lead to non-regenerable byproducts (calcium sulfite and sulfate) of low commercial value. A promising alternative to these alkaline sorbents is to use carbon sorbents (activated carbons or activated carbon fibers) as catalysts for the oxidation of SO₂ in the presence of O₂ and H₂O (which are also typically present in flue gases). In this process, adsorbed SO₂ is oxidized into SO₃, which by hydration gives rise to diluted H₂SO₄ solutions resulting in the regeneration of the material.

Among the most interesting carbon material sorbents are activated carbon fibers (ACF) since they overcome the drawbacks derived from the high resistance to bulk gas and liquid flow characteristics of granular activated carbons. The most recent research on the preparation of such materials focused on the optimization of two main factors: i) the porous texture of the activated carbon materials, which undoubtedly plays a crucial role in the overall process and ii) the acid/base properties on the surface of the materials. With respect to the second factor, it is generally maintained that an increase in the basicity of the surface of these materials enhances the SO₂ adsorption capacity and the catalytic activity of activated carbons (AC).^[4-7]

As an example, Raymundo-Piñero et al.^[6] demonstrated that enrichment in the amount of nitrogen in activated carbon fibers enhanced their catalytic activity from values of $\approx 30 \mu\text{mol}$ to $87 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$.

The influence of porosity on the catalytic activity has still not been satisfactorily clarified. Some authors^[8] have associated the catalytic activity of AC towards SO₂ oxidation to the presence of narrow micropores ($< 7 \text{Å}$). On the other hand, other authors have concluded that the presence of narrow micropores binds H₂SO₄ more strongly to the surface, making its

removal almost impossible by washing.^[9] As far authors are concern, the possible influence of mesoporosity on the adsorption and desorption kinetics of activated materials in liquid phase is also in need of clarification.

In this context, this work is devoted to the preparation of activated carbon fibers (ACF) as active catalysts for SO₂ oxidation with a tailored porous texture and similar surface properties (similar basicity). The materials were prepared from melt spun^[10,11] anthracene oil carbon fibres and then activated by means of different activation processes (chemical activation with KOH and physical activation with steam). We report for the first time the preparation of ACF consisting of micro and mesoporosity using cobalt naphthenate as catalyst precursor to develop mesoporosity. We have demonstrated that, unlike other mesoporous catalysts described in the literature, cobalt naphthenate significantly enhances the spinnability of Co-pitch mixtures.

The two ACFs prepared displayed a good catalytic behavior for the oxidation of SO₂ in water, We have also shown that both the presence of micropores and of large mesopores contributes to an enhancement of the catalytic activity of activated carbon fibers up to values superior that those exhibited by similar microporous fibers or powdered activated carbons and N-enriched carbons previously described in the literature, which represents a good starting point for the development of a new generation of catalytic materials.

2. Results and discussions

2.1 Preparation of activated carbon fibers with tailored porous textures

Two activated carbon fibers with controlled porous texture were prepared in this work, a microporous activated carbon fiber (ACF) and a microporous-mesoporous activated carbon fiber (Co-ACF), which were obtained from an anthracene oil-based carbon fiber (CF) and a Co-doped carbon fiber (Co-CF) respectively.

The ACF was prepared from a commercial anthracene oil based pitch (AOP, softening point of 218 °C) by melt spinning it at a temperature 37 °C above its softening point, to be then stabilized and carbonized. The average diameter of the fiber was 27 μm (**Fig.1,a**). The resultant carbon fibers were next chemically activated with KOH using a KOH/fiber ratio of 7/1 to produce ACF.^[12]

Co- ACF was obtained by the catalytic steam activation of a Co doped anthracene oil-based carbon fiber. This procedure required the initial Co-doping of the AOP prior to melt-spinning. In this work cobalt naphthenate was tested for the first time as Co nanoparticle precursor. An analysis of the behavior of the mixture during spinning, stabilization and carbonization revealed several benefits to this process not observed before for other metal nanoparticle precursors under the same conditions: i) Contrary to what was expected, the softening point of the mixture decreased from 218°C to 210°C despite the thermal treatment applied for doping (260 °C, 1 h). The liquid stage of the cobalt naphthenate cannot itself explain the extent of this decrease. Furthermore, thermogravimetric studies revealed strong interactions established during mixing the pitch components and Co naphthenate, as it was evidenced by the smaller than theoretically expected weight loss of the mixture at temperatures below 400°C (**Fig.2**). This could be a consequence of hydrogen transfer reactions between the pitch components and the naphthenate (hydrogen donor).^[13] ii) There was a decrease in the overheating required for melt-spinning the pitch compared to that required for the undoped pitch (32 °C above its softening point for Co-AOP compared to 37°C above its softening point for AOP) . iii) After stabilization and carbonization, doped carbon fibers with uniform Co metallic nanoparticles (**Fig.1, b-d** and supporting information for further details) were obtained but with an unexpectedly high yield (28 % compared to 26 % for ACF). The use of cobalt naphthenate as a more efficient alternative to other dopants was therefore confirmed.

Finally, the Co-doped carbon fibers were activated in steam to 50 wt% of burn-off and subjected to acid washing until complete removal the cobalt (with less than 50 ppb remaining, as determined by ICP-MS) to yield Co-ACF.

2.2. Characterization of activated carbon fibers

Analysis of the textural properties of ACF and Co-ACF support the formation of the expected pore size. The data from the N₂ isotherm at 77°K (**Table 1**) reveals the development in both cases of a large specific surface area (1294 and 1098 m² g⁻¹ for ACF and Co-ACF, respectively), with a more significant development of microporous in ACF (0.56 and 0.46 cm³ g⁻¹ for ACF and Co-ACF, respectively) and mesoporous development only in the case of CoACF (0.25 cm³ g⁻¹). Both samples showed narrow pore size distributions centered at 0.6 nm for ACF (**Fig.3,a**) and at 1.2 nm in Co-ACF, this later showing also a wide mesoporous distribution covering the range of 10 and 30 nm (**Fig.3,a and b**). In the latter case, considering that the size of the nanoparticles is between 10 and 30 nm, the formation of mesopores with these diameters fits in well with the formation mechanism suggested by Marsh whereby metal particles gasify carbon via pitting or channeling processes.^[14] To confirm the validity of this hypothesis, cross-sections of Co-ACF before acid washing were examined (**Fig. 3, inset**) revealing a homogeneous distribution of nanometric cobalt nanoparticles within the mesoporous channels created during activation.

Another important parameter that might affect the SO₂ adsorption experiments are the surface properties. Both activated samples were chemically characterized to determine the similarities between them (**Table 1**). The elemental composition of both was found to be fairly similar. C/O ratios of 19.7 for ACF and 19.4 for CoACF were calculated. Similarities were also observed in the C/O ratios calculated by means of XPS (15.9 and 14.6 for ACF and 19.4 for Co-ACF) and in their pH (6.1 for ACF and 5.8 for Co-ACF) . These results suggest that

despite undergoing different activation processes, the oxygen containing functional species on the surface of both samples are similar. Evaluation of the oxygen functionalities on the surface of both activated fibers by means of deconvolution of the C1s and O1s X-ray photoelectron spectroscopy (**Fig. 4**) confirmed the presence of similar amounts of COH, CO and COOH species in the fibers (see supporting information for details).

2.3. Catalytic oxidation of SO₂.

The catalytic activity of ACF and Co-ACF towards the oxidation of SO₂ at room temperature in the presence of O₂ and H₂O was measured. The samples were introduced into a batch reactor containing a diluted solution of SO₂ ([SO₂] = 1.65x10⁻³) saturated in O₂ ([O₂] > 10⁻³).^[15] Under these conditions, most of the aqueous SO₂ is in the form of HSO₃⁻, the concentration of SO₃²⁻ being negligible.^[15] H₂SO₄ is formed as the oxidation product, which can be considered to have totally dissociated into H⁺ and SO₄²⁻. Thus, the overall reaction can be expressed as:



The number of ions increases with the conversion degree, and so does conductivity. Hence, the oxidation of SO₂ into H₂SO₄ can be monitored by conductivity measurements as a function of time.^[16] The conductivity curves for ACF and Co-ACF, as well as the curve obtained in the absence of the catalyst, are shown in **Fig.5**.

For short reaction times, conductivity decreases, probably due to the adsorption of ionic species onto the microporous carbon surface. Once steady state has been reached, a linear slope was observed up until high conversion degrees. Considering that the oxygen concentration is in excess and remains constant during the experiment due to the continuous air bubbling, this observation suggests an apparent reaction order for SO₂ of close to 0, which

is in accordance with the findings of other authors.^[16,17] On both curves, conductivity reaches a final value of approx. $1050 \mu\text{S cm}^{-1}$, which corresponds to the total conversion of SO_2 to H_2SO_4 . At a low conversion of SO_2 , the catalytic activity can be calculated as follows:

$$\alpha = (\Delta k/\Delta t)F/m \quad (2)$$

where α is the catalytic activity in $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$, $\Delta k/\Delta t$ ($\text{mS cm}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the slope of the conductivity curves at low conversion values, F is the relation between the initial moles of dissolved SO_2 and the initial conductivity in $\mu\text{mol cm mS}^{-1}$, and m is the amount of sample used in g.

In the case of ACF, total conversion took place after a reaction time of 28 min, and the calculated catalytic activity for this material was $52 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$. Sample Co-ACF showed a remarkably higher catalytic activity of $105 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$, with total conversion being achieved in much shorter times, after 15 min. This value can be considered as very high, and is greater than those found for other strictly microporous and N-enriched materials reported in the literature.^[8] It should be mentioned that Co-ACF has a lower development of micropores and a pH that is slightly lower than ACF, (both of which were previously considered in the literature as negatively affecting the process) with no significant differences in the basicity of the fiber surface. However, Co-ACF combines the development of micropores and also of mesopores with a size of 10-30 nm which indicates that having a high volume of micropores is insufficient to reach high catalytic activity values. We propose that a combination of large mesopores combined with micropores facilitates diffusion during the adsorption and/or desorption of the molecules involved, leading to considerably higher oxidation rates. Further studies on the modification of the surface properties towards a basic character (basicity) of the fibers will be undertaken to enhance the activity values we have obtained so far.

3. Conclusions

In this work we have demonstrated that activated carbon fibers with tailored micro/mesoporous architectures can be prepared from an anthracene oil-based pitch and cobalt naphthenate as catalytic precursor for mesopore development. This novel catalyst ensured a homogeneous distribution of metal nanoparticles during the preparation of the activated carbon fibres and, unlike other nanoparticle precursors, also acted as a coadjuvant by improving the spinnability of the Co-doped pitch, contributing to an increase in the spinning yield. We have also demonstrated that the pore structure, a combination of micropores and large mesopores is the main factor responsible for the catalytic activity in SO₂ oxidation and that this activity is superior to other similar microporous activated carbon fibers including the N-enriched carbons described in the literature.

4. Experimental

Synthesis of the porous fibers: The fiber precursor used in this work (AOP) was an isotropic anthracene oil-based pitch supplied by NalonChem S.A. (Spain) with a softening point of 218 °C (Mettler, ASTM D3104). 50 g of pitch were heated to 260 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ under a nitrogen flow of 20 dm³ h⁻¹ in a vertical stirred reactor. Cobalt naphthenate (Sigma-Aldrich, 6.5 wt.% of Co) was slowly added to the molten pitch so that the resultant doped pitch (Co-AOP) had a composition of 1 wt. % Co. The mixture was stirred at 260 °C for 1 h. The Co-doped pitch, was melt-spun into fibers using a laboratory-scale device described in detail elsewhere [10]. 30 g of pitch were heated up to 242 °C and extruded through a stainless steel monohole spinneret (D = 500 μm) by applying a nitrogen pressure of 1 bar. The pitch filaments were collected on a spool operating at a winding speed of 250 cm s⁻¹. For comparison purposes, carbon fibres were also obtained from the non-doped pitch by melt-spinning at 255 °C. The as-spun fibers were stabilized at 270 °C under an air flow of 20 L h⁻¹ at a heating rate of 1 °C min⁻¹. After stabilization, the fibers were carbonized at 870 °C at a heating rate of 15 °C min⁻¹ with a soaking time of 15 min under a nitrogen flow of 40 L

h⁻¹. The Co-doped fibers were placed in a quartz crucible, which was suspended from a thermobalance and activated with steam at 850 °C until 50% burn-off reached. Non-doped fibers were chemically activated in a horizontal furnace at 700 °C for 1 h after being impregnated with KOH (KOH/Carbon fiber (wt./wt.) = 7/1). Both activated samples were washed with diluted HCl in order to remove cobalt nanoparticles from the Co-doped fibres and to remove the chemical agent and reaction products from the undoped fibers. The total absence of cobalt in Co-ACF was confirmed by ICP (Agilent 7700x).

Characterization of the ACF: The elemental analysis of AOP, ACF and Co-ACF was performed by using a LECO-CHNS-932 micro-analyzer and a LECO-VTF-900 furnace coupled to a microanalyzer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out in a Specs spectrometer using Mg K α (1253.6 eV). The C1s and O1s high resolution spectra were curve-fitted using a Gaussian-Lorentzian peak shape (see supporting information for details). The pH of ACF and Co-ACF was measured according to the ASTM D 3838-80 standard. The textural parameters of ACF and Co-ACF were determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K (Nova 2200, Quantachrome). The samples were previously outgassed overnight at 300 °C. The specific surface area (SBET) was calculated using the BET method. The amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of p/p₀=0.96 was used to determine the total pore volume (V_T). The micropore volume (V_{micro}) was estimated from the Dubinin-Radushkevitch equation. The BJH method was applied to the desorption branch of the N₂ isotherms to calculate the mesopore volume (V_{meso}). Pore size distributions (QSDFT and BJH) were also calculated from the isotherm data. The morphology and cobalt distribution in the fibers after activation were monitored on a scanning electron microscope (SEM) using an Evo LS15 Zeiss microscope coupled to an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) Brucker 29 eV and a back-scatter detector (BSE) for elemental characterization.

Catalytic activity: The catalytic activity towards SO₂ oxidation was studied by following a procedure described elsewhere [16]. A saturated solution of SO₂ was prepared by bubbling pure SO₂ through distilled water for several minutes. The saturated solution was diluted until the concentration of SO₂ reached a value of 1.65 10⁻³ M. The concentrations of the saturated and diluted solutions were determined by titration with iodine using starch as indicator. 250 mL of diluted solution was saturated in oxygen by blowing air for several minutes. The air bubbling was kept up through the whole experiment. The reaction temperature was set at 25 °C by using a thermostatic bath. Once the temperature and the conductivity were stable (25 °C, ~570 μS cm⁻¹), 0.3 g of sample were added to the stirred solution. The oxidation reaction was followed by conductometry, by means of a high precision (Mettler Toledo) conductometer. Due to the hydrophobicity of the samples, 3 mL of distilled water was used to wet the samples for several minutes prior to their introduction into the reactor. Blank measurements were also conducted.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union's Research Fund for Coal and Steel research programme under Grant Agreement number RFCR-CT-2009-00004. Assistance from the Spanish Science and Innovation Ministry (CONSOLIDER INGENIO 2010, MAT2010-16194 and Ramon y Cajal research contract of Dr. P. Álvarez) is also acknowledged. Supporting Information is available online from Wiley InterScience or from the author.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Revised: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

[1] C. Baird, M. Cann, in *Environmental Chemistry* 5th Edition, W.H. Freeman and Company, New York, **2012**.

[2] P. Harter, in *Sulphates in the Atmosphere*, IEA Coal Research, London **1985**.

[3] G. R. Couch, in *Advanced coal cleaning technology*, IEA Coal Research, London **1991**.

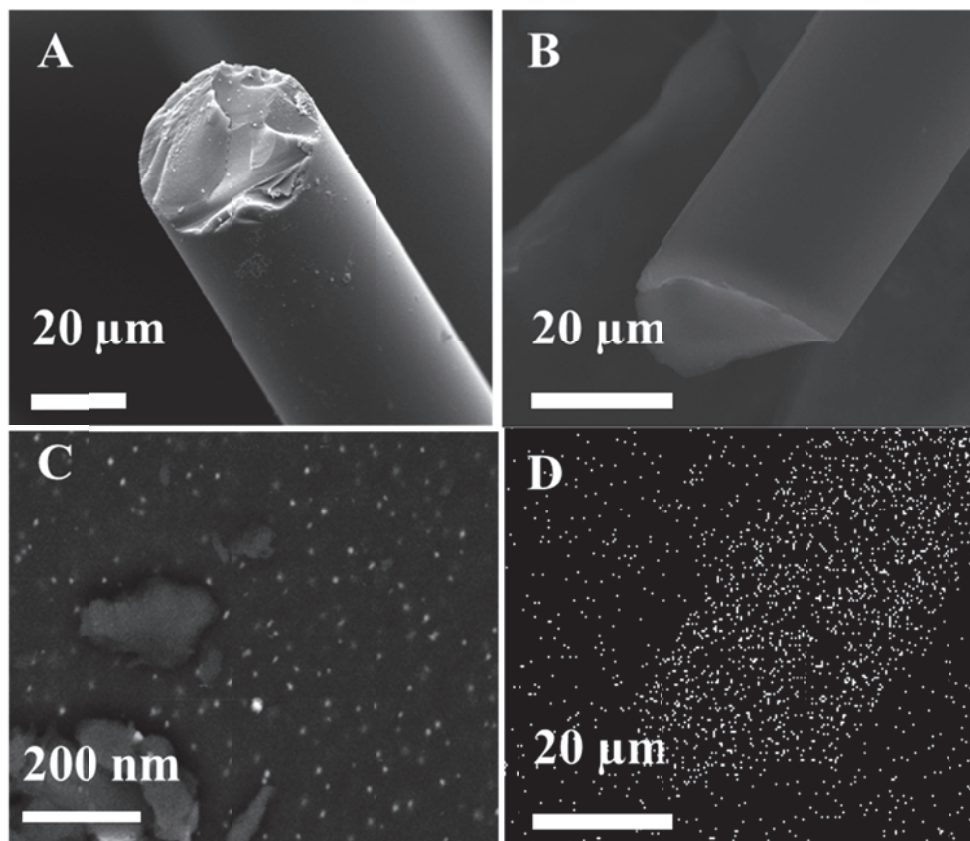


Figure 1. (A) SEM images corresponding to a ACF precursor. (B) SEM, (C) BSE and (D) EDX-Co mapping of B corresponding to a Co-ACF precursor.

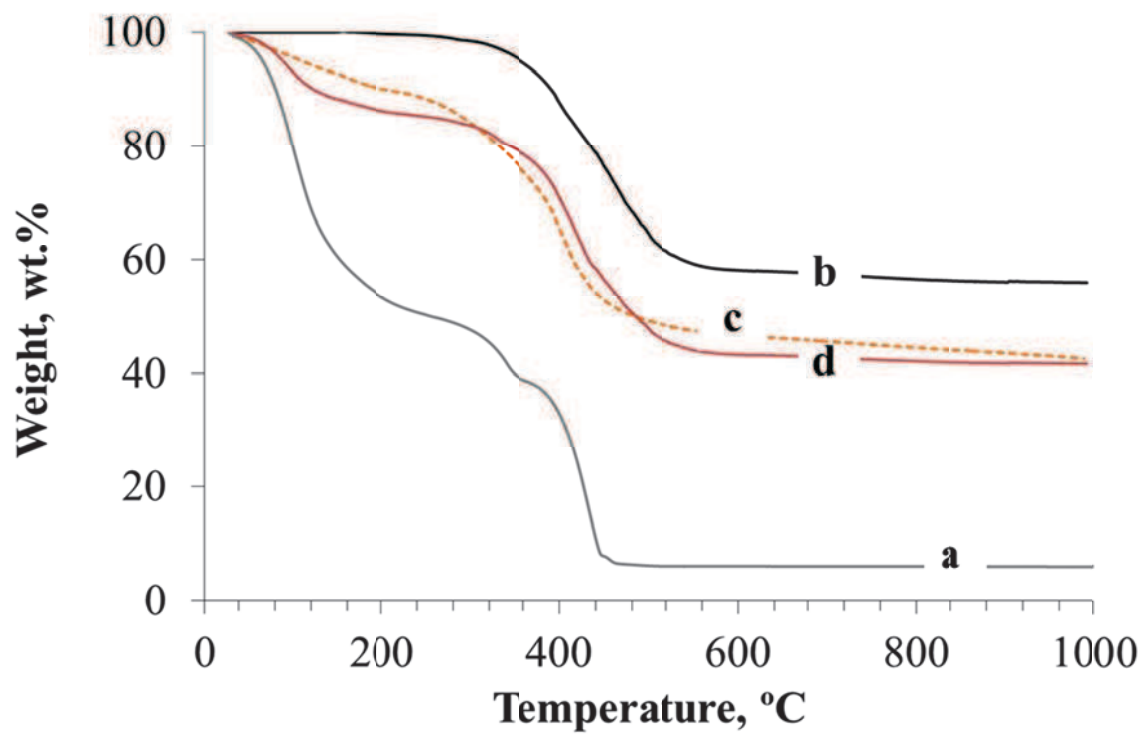


Figure 2. TG curves of a) cobalt naphthenate, b) parent pitch, c) mixture of pitch containing a 1 wt.% of Co, d) theoretical mixture of pitch containing a 1 wt.% of Co.

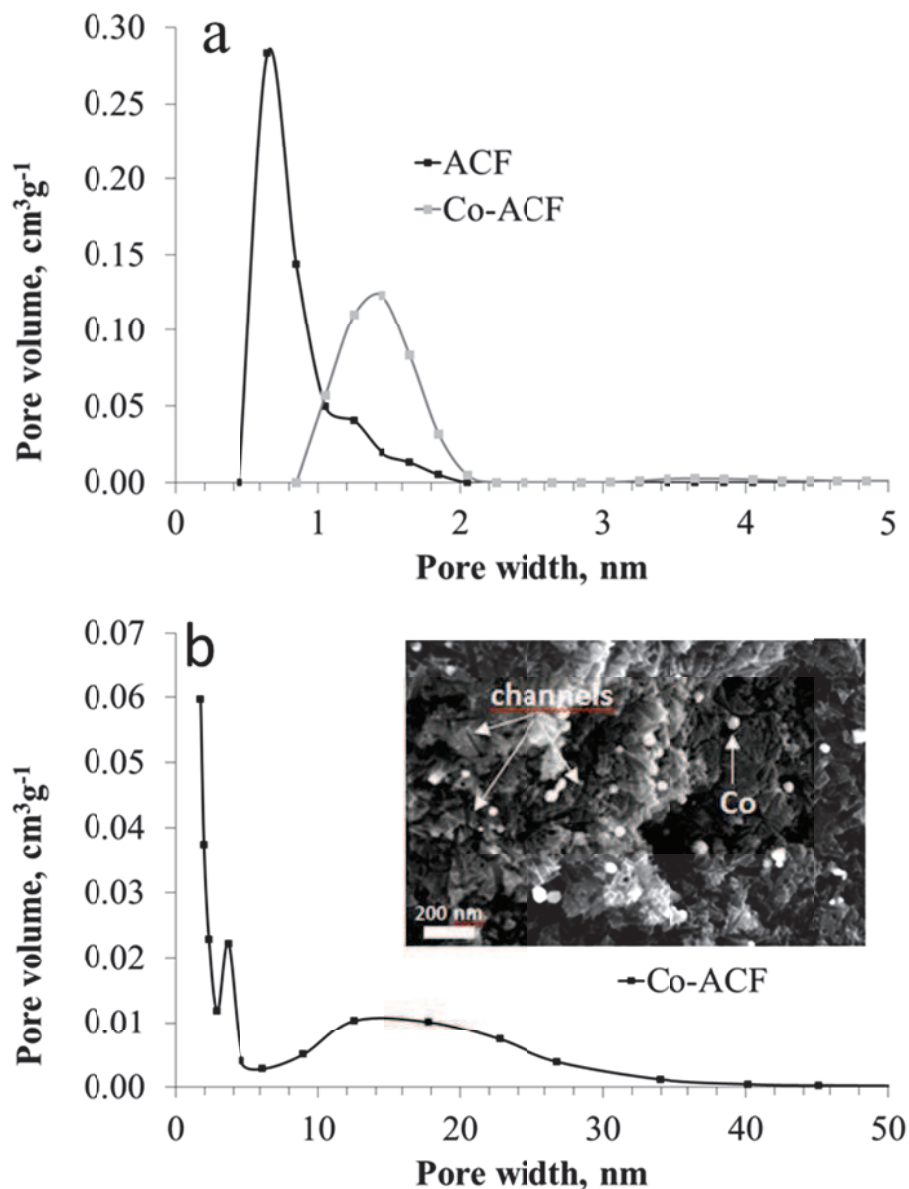


Figure 3. (a) QSDFT pore size distributions in ACF and Co-ACF and (b) BJH pore size distribution in Co-ACF.

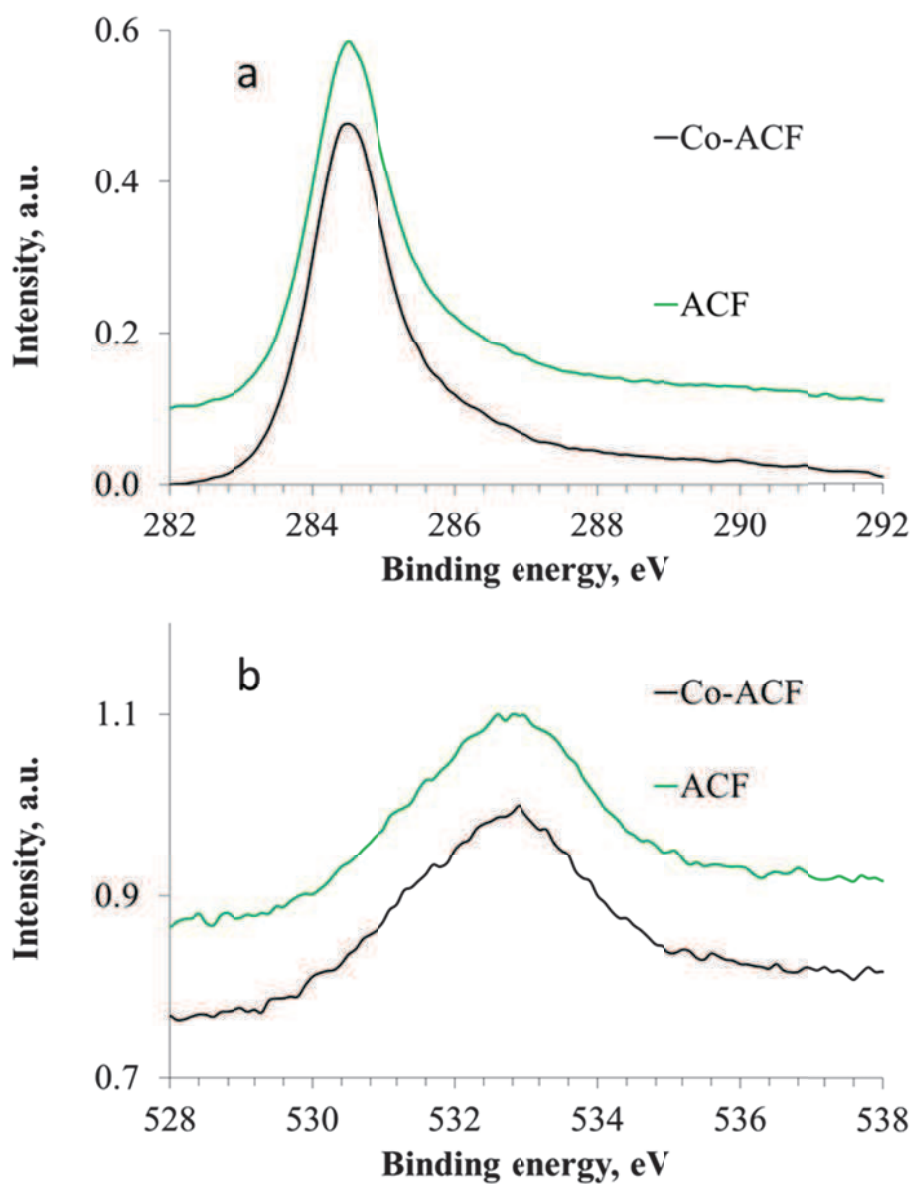


Figure 4. XPS C1s (A) and O1s (B) data for ACF and Co-ACF.

