Carbones activos con propiedades de tamiz molecular

R. MANSO¹, J. A. PAJARES¹, J. M. GUIL² Y J. LAYNEZ²

¹Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo

²Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Serrano 113, 28006 Madrid

Se prepararon tamices moleculares de carbono con distribución de microporos preferente en el intervalo 0,41-0,54 nm por activación al 6% de carbones bituminosos y de semiantracita preoxidados, a 750°C y bajo flujos de 100 mL.min⁻¹ de N₂ con un contenido del 12,4% de vapor de agua; a partir de antracita activada se obtuvo un menor desarrollo microporoso, necesitando un grado de quemado del 12% para lograr distribuciones y desarrollos microporosos similares. La temperatura de activación ejerce una influencia importante en el desarrollo microporoso de la antracita, que es mayor si la temperatura utilizada durante el proceso es mas alta. El uso de flujos bajos de N₂/vapor de agua durante la activación de los carbones bituminosos conduce a carbones activados con distribuciones de la anchura de microporos más estrechas.

Palabras clave: Tamiz molecular de carbono, carbón activo, calorimetría de inmersión

Activated carbons with molecular sieve properties

Carbon molecular sieves with micropore diameters of 0.41-0.54 nm were obtained by activation with water vapour to 6% burn-off of chars from oxidized bituminous coals and semianthracite. A temperature of 750°C and a flow rate of 100 mL.min⁻¹ of N₂ with a 12.4% of steam content were used. Less developed microporosity was obtained from anthracite, that needed a 12% burn-off in order to obtain similar micropore development and size distribution. Activation temperature has an important influence in the development of microporosity of chars from anthracite. For chars from low rank coals narrower micropore size distributions can be obtained by using in the activation a low stream flow rate.

Key words: Carbon molecular sieve, active carbon, immersion calorimetry

1. INTRODUCCIÓN

La separación de mezclas de gases en sus componentes puros y la purificación de corrientes gaseosas de compuestos no deseados mediante procedimientos -como PSA (1)- basados en la adsorción física selectiva a temperatura ambiente, están sustituyendo progresivamente a los métodos convencionales de destilación y criogénico, con un elevado gasto energético, hasta ahora utilizados. Diferentes tipos de zeolitas, que basan su acción selectiva en el control de las dimensiones de los poros dominantes en su red cristalina, han sido los adsorbentes preferidos. Sin embargo en algunas separaciones, como O₂/N₂ del aire a temperatura ambiente, se consiguen mejores resultados con tamices moleculares de carbono (CMS) que basan su acción en la mayor rapidez de difusión del oxígeno a través de su red de microporos. Los CMS se definen como materiales carbonosos, microporosos, amorfos, con anchuras de poros similares a las dimensiones de moléculas pequeñas y distribuidas en un intervalo estrecho (2). Su producción requiere el desarrollo de microporosidad, mediante carbonización y activación de materiales carbonosos, y la posterior formación de constricciones en las entradas de los poros.

Estudios previos (3) han demostrado que un tratamiento de oxidación del carbón bituminoso, anterior a su carbonización, induce la generación de carbonizados con un mayor y más homogéneo desarrollo microporoso, influyendo positivamente

en la textura de los carbones activados y en el desarrollo de su porosidad. La oxidación controlada de carbones minerales seguida de pirólisis y una activación ligera como método alternativo para la producción de tamices moleculares de carbono destaca por su simplicidad frente a los métodos comerciales al eliminar la etapa de depósito de carbono y utilizar una etapa de activación corta. En el presente trabajo se presentan resultados conseguidos siguiendo este procedimiento en la preparación de materiales con propiedades de tamiz a partir de cuatro carbones minerales de diferente rango (Dos bituminosos, una semiantracita y una antracita).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon pastillas a partir de dos carbones bituminosos, Pumarabule (39,5% M.V.) y Jastrzebie (24,6% M.V.), una semiantracita, JastrzebieS (10,2% M.V.) y una antracita, Tineo (7,7% M.V.). Para la aglomeración de los dos carbones de mayor rango se utilizó un 30% de resina fenólica. Las pastillas se oxidaron en aire a 250°C durante 72 horas y se carbonizaron en atmósfera de N₂ a una velocidad de calentamiento de 15°C.min⁻¹ hasta una temperatura máxima de 850°C, seguido de un tiempo de maduración de una hora. La activación se realizó con vapor de agua al 12,4% en corriente de N₂, hasta tasas de

quemado entre el 3 y el 15%. Se utilizaron flujos de 100 y 420 mL.min⁻¹ y temperaturas de activación entre 550 y 750°C. Parámetros texturales se determinaron mediante picnometría de helio y mercurio y porosimetría de mercurio; la distribución de microporos se estudió por calorimetría de inmersión en líquidos de diferente diámetro molecular (4,5): diclorometano ($\sigma = 0,33$ nm), benceno ($\sigma = 0,41$ nm), ciclohexano ($\sigma = 0,54$ nm) y tetracloruro de carbono ($\sigma = 0,63$ nm).

La determinación de la densidad real se realizó en un Autopícnómetro Micromeritics AccuPyc 1330. La densidad aparente y porosidad > 7,5 nm en un porosímetro de mercurio Carlo Erba 2000, siguiendo un protocolo adaptado a carbones activados. Las entalpías de inmersión se determinaron mediante un microcalorímetro del tipo Tian-Calvet (ThermoMetric 2277 Thermal Activity Monitor), dotado de termopilas que convierten el calor producido en señal eléctrica. La entalpía de inmersión se obtiene de la integración de esta señal frente al tiempo. El aparato se calibró mediante efecto Joule. La precisión de la medida calorimétrica es siempre mejor del 1 % (6).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Influencia del grado de activación

Los carbones oxidados se carbonizaron y activaron hasta diferentes porcentajes de quemado, utilizando un flujo de la corriente activante de 420 mL.min⁻¹; la temperatura de activación fue de 550-600°C y la velocidad de activación de $4 \cdot 10^{-3}$ h⁻¹. Durante la activación de los carbonizados los valores del volumen total de poros y porosidad se mantienen prácticamente invariables; en cambio, a medida que aumenta el grado de activación descende ligeramente el volumen de poros de anchura inferior a 7,5 nm (Tabla I).

Resultados sobre calores de inmersión de una serie de carbones activos preparados a partir de Pumarabule oxidado, se recogen en la Tabla II. Los valores más altos de la entalpía de inmersión en los distintos líquidos orgánicos a medida que aumenta el porcentaje de quemado del carbón activado indican el desarrollo progresivo de microporosidad. El incremento más intenso de las entalpías de inmersión en diclorometano y benceno muestra el desarrollo preferente de los microporos más estrechos. Los valores de las entalpías de inmersión en ciclohexano y tetracloruro de carbono de los carbones activados al 15%, ligeramente más altos, sugieren la mayor accesibilidad de la textura porosa a estas moléculas, debido al ensanchamiento producido cuando el grado de activación es mayor.

La activación a 550°C de los carbonizados procedentes de la antracita Tineo preoxidada conduce a variaciones pequeñas de las entalpías de inmersión en diclorometano y benceno indicando un desarrollo de microporos bajo (Tabla III). Como se observa en la Figura 1, la accesibilidad relativa de los microporos a la molécula de benceno (5) se mantiene invariable tras la activación del 3 al 6% mientras que la textura porosa de los carbones activados a mayor porcentaje de quemado es relativamente más accesible a las moléculas de mayor tamaño. La activación de la antracita a porcentajes de quemado bajos parece no generar un mayor desarrollo microporoso y provoca fundamentalmente la ampliación de la anchura de los microporos.

La activación de carbonizados de Tineo a 750°C a porcentajes de quemado mayores, utilizando flujos de 100 mL.min⁻¹,

TABLA I. PARÁMETROS TEXTURALES DE CARBONIZADOS Y CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE PUMARABULE Y TINEO PREOXIDADOS

Carbón mineral	Grado activac. (%)	V. total poros (cm ³ g ⁻¹)	V. poros d > 7.5 nm (cm ³ g ⁻¹)	V. poros d < 7.5 nm (cm ³ g ⁻¹)	Porosidad (%)
Pumarabule	0	0,32	0,15	0,17	40
	3	0,34	0,19	0,15	40
	15	0,33	0,19	0,14	40
Tineo	0	0,29	0,15	0,14	36
	6	0,28	0,17	0,11	35

TABLA II. ENTALPÍAS DE INMERSIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A DIFERENTES PORCENTAJES DE QUEMADO

Carbón mineral	Grado activación	-Δhi (J.g ⁻¹)			
		CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	CCl ₄
Pumarabule	0%	40	—	—	3
	3%	67	36	9	8
	6%	71	37	10	12
	15%	83	60	15	14

TABLA III. ENTALPÍAS DE INMERSIÓN DE TINEO OXIDADO, ACTIVADO BAJO DIFERENTES CONDICIONES.

Condiciones de activación			-Δhi (J.g ⁻¹)			
Temperat. (°C)	Flujo (mL.min ⁻¹)	Burn-off (%)	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	CCl ₄
550	420	0	25	—	—	8
		3	33	22	10	9
		6	38	25	13	15
750	100	6	66	48	9	—
		10	73	63	15	13
		12	78	71	16	12
		15	86	77	25	—

Figura 1. Accesibilidad relativa de la textura porosa de los carbones activados de Tineo a las moléculas orgánicas.

Tabla IV. Entalpías de inmersión de los carbones preoxidados activados al 6% bajo condiciones diferentes

Carbón Mineral	Cond. Activación		-Δhi (J.g ⁻¹)			
	Temp. (°C)	flujo (mL.min ⁻¹)	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	CCl ₄
Pumarabule	750	100	83	71	6	4
	750	420	86	78	22	6
	600	420	85	75	16	15
Jastrzebie	750	100	81	74	8	7
	750	420	81	81	28	14
Tineo	750	100	66	48	9	—
	750	420	65	50	8	7
	550	420	38	25	13	15

TABLA V. PARÁMETROS TEXTURALES DE LOS CARBONES ACTIVADOS AL 6% OBTENIDOS A PARTIR DE LOS CUATRO CARBONES PREOXIDADOS

Carbón mineral	Densidad real (g.cm ⁻³)	Densidad aparente (g.cm ⁻³)	V.total poros (cm ³ .g ⁻¹)	V. poros d>7,5 nm (cm ³ .g ⁻¹)	V. poros d<7,5 nm (cm ³ .g ⁻¹)	radio medio(nm) d>7,5 nm
Pumarabule	2,04	1,11	0,41	0,19	0,22	538
Jastrzebie	1,98	1,29	0,27	0,11	0,16	155
JastrzebieS	2,00	1,19	0,34	0,14	0,20	1136
Tineo	1,96	1,22	0,31	0,16	0,15	1877

TABLA VI. ENTALPÍAS DE INMERSIÓN DE CARBONES DE DIFERENTE RANGO OXIDADOS, ACTIVADOS AL 6% A 750°C, BAJO FLUJO DE 100 mL.MIN⁻¹

Carbón	-Δhi (J.g ⁻¹)			
	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	CCl ₄
Pumarabule	83	71	6	4
Jastrzebie	81	74	8	7
JastrzebieS	83	75	13	4
Tineo	66	48	9	—

Figura 2. Accesibilidad relativa de la textura porosa a moléculas orgánicas en Jastrzebie activado al 6% utilizando diferentes flujos de la corriente activante.

produce un mayor desarrollo de la microporosidad, como se deduce de las entalpías de inmersión más altas (Tabla III). El incremento de los valores de entalpía de inmersión en diclorometano y benceno a medida que avanza el proceso de activación sugiere un desarrollo progresivo de microporosidad y la apertura de microporosidad cerrada; el aumento de las entalpías de inmersión en ciclohexano de las muestras más activadas indica que se está produciendo una paralela ampliación de microporos.

3.2. Influencia de las condiciones de activación

El efecto del flujo de la corriente de vapor de agua se estudió sobre carbones activados al 6%, a 750°C, procedentes de carbonizados de Pumarabule, Jastrzebie y Tineo preoxidados, utilizando flujos de 100 y 420 mL.min⁻¹. A su vez, los carbonizados de Pumarabule y Tineo preoxidados, seleccionados como límites de carbones de bajo y alto rango respectivamente, se activaron hasta un 6% a las temperaturas de 550-600°C y 750°C utilizando flujos de corriente de 420 mL. min⁻¹. Los resultados de las entalpías de inmersión de los materiales se recogen en la Tabla IV.

Tineo activado bajo diferentes condiciones de flujo no presenta diferencias apreciables en los valores de las entalpías de inmersión en los líquidos orgánicos. Si se parte de carbones bituminosos las entalpías de inmersión en líquidos compuestos de moléculas con mayor diámetro molecular son mayores cuando durante la activación se utilizan flujos altos, indicando la generación en el carbón activado de una mayor proporción de microporos más anchos. Con flujos bajos, las moléculas de vapor de agua difunden con más facilidad hacia el interior de los microporos y en consecuencia el proceso de activación es más homogéneo y provoca el desarrollo de los microporos más estrechos. La representación de $E_0W_0/(E_0W_0)_{ref}$ del carbón Jastrzebie activado al 6% frente al diámetro molecular de los líquidos de inmersión, que define los perfiles de accesibilidad de la textura microporosa (Figura 2), muestra que la utilización de un flujo menor (100 mL.min⁻¹) genera una distribución de microporos más estrecha. La menor accesibilidad de la textura a ciclohexano y tetracloruro de carbono indica que los materiales obtenidos poseen una distribución porosa muy estrecha y por tanto como se pueden mejorar las propiedades tamiz de las muestras al utilizar flujos bajos de la corriente activante.

La influencia de la temperatura de activación en el desarrollo microporoso de los carbones activados no parece ser muy importante cuando se utiliza Pumarabule como carbón de partida. Cuando se activa antracita a la temperatura de 550°C no se consigue un desarrollo razonable de microporos accesibles a los distintos líquidos orgánicos, como indican los bajos valores de las entalpías de inmersión. La activación a temperaturas más altas permite obtener muestras cuya inmersión en diclorometano y benceno produce entalpías prácticamente del doble, indicando un mayor desarrollo microporoso. Las menores entalpías de inmersión en ciclohexano y tetracloruro de carbono obtenidas cuando se activó la antracita a 750°C indican que las temperaturas más altas favorecen el desarrollo preferente de la microporosidad más pequeña, generando carbones activados con una distribución de microporos más estrecha.

Figura 3. Distribución del volumen de microporos en función de su anchura.

3.3. Estudio sobre el rango del carbón

Los valores de las densidades reales de los cuatro carbones activados al 6%, a 750°C, utilizando flujos de 100 mL.min⁻¹, están en torno a 2 g.cm⁻³ (Tabla V). El volumen de poros de anchura inferior a 7,5 nm va de más a menos desde el carbón más joven (Pumarabule) al más viejo (antracita Tineo), con la excepción de Jastrzebie.

En la Tabla VI se recogen los valores de las entalpías de inmersión en los distintos líquidos orgánicos de los carbones activados al 6%. Los dos carbones bituminosos, Pumarabule y Jastrzebie, y la semiantracita, JastrzebieS, presentan valores altos de entalpía de inmersión en diclorometano y benceno, mientras que la inmersión en los líquidos de diámetro molecular mayor da lugar a valores muy pequeños. La gran accesibilidad a las moléculas pequeñas frente a la baja accesibilidad a ciclohexano y tetracloruro de carbono en este tipo de muestras indica un desarrollo de microporosidad de anchura inferior a 0,54 nm para los tres carbones.

Los valores más bajos de entalpía de inmersión en diclorometano y benceno para la antracita Tineo activada al 6% indican un menor desarrollo microporoso. Por activación progresiva hasta el 12% se obtiene un material de características similares a los preparados a partir de los carbones de menor rango (Tabla II).

En la Figura 3 se representan las distribuciones microporosas de los carbones activados con propiedades de tamiz molecular preparados a partir de los cuatro carbones minerales, obtenidas a través del tratamiento de los datos experimentales de entalpía de inmersión (5). Las cuatro muestras presentan

una importante contribución de microporos con anchuras comprendidas entre 0,41-0,54 nm, (entre el 61% del volumen, para el tamiz de Tineo, y el 74%, para el de Jastrzebie), porcentajes del 14-20% correspondientes a microporos entre 0,33-0,41 nm y una participación menos importante de los microporos más anchos.

4. CONCLUSIONES

La activación ligera de los carbonizados de carbones minerales oxidados provoca fundamentalmente el desarrollo de microporos de anchura inferior a 0,54 nm. La activación al 6% de carbones bituminosos y de semiantracita, a 750°C, bajo flujos de 100 mL.min⁻¹, conduce a la obtención de muestras con estrecha distribución microporosa, preferente en el intervalo 0,41-0,54 nm; el volumen y el tipo de microporos parecen depender poco del rango del carbón utilizado. Un menor desarrollo microporoso se obtiene para el carbón activo procedente de la antracita que necesita un grado de activación del 12% para lograr distribuciones y desarrollos microporosos similares. La temperatura de activación no ejerce una influencia importante en el desarrollo de la microporosidad de las muestras procedentes de carbones bituminosos; en cambio la activación de antracita a temperatura más alta favorece el mayor desarrollo de microporos que presentan anchuras más homogéneas. El uso de flujos bajos de N₂/vapor de agua durante la activación de los carbones bituminosos conduce a carbones activados con distribuciones más estrechas de la anchura de microporos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MEC la financiación de este trabajo a través del proyecto DGICYT PB94-0012-C0301

BIBLIOGRAFÍA

1. R.T. Yang, "Gas separation by Adsorption Processes", Butterworth, USA, 1987.
2. H.C. Foley, "Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications. Review", *Microporous Materials*, 4, 407-433, (1995).
3. R. Manso, T.A. Centeno, y J.A. Pajares, "Preparación de carbones activados con propiedades de tamiz molecular", *Actas de la 26 Reunión Bional de la Real Sociedad Española de Química*, Vol. 1, 173-174, Universidad de Cádiz Ed., Cádiz, 1997.
4. F. Kraehenbuehl y F. Stoeckli, "The use of immersion calorimetry in the determination of micropore distribution of carbons in the course of activation", *Carbon*, 24, 4, 483-488, (1986).
5. F. Stoeckli y T.A. Centeno, "On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone", *Carbon*, 35, 8, 1097-1100, (1997).
6. R. Manso, "Preparación de tamices moleculares de carbono a partir de carbones minerales", Tesis doctoral, Universidad de Salamanca, 1999.