

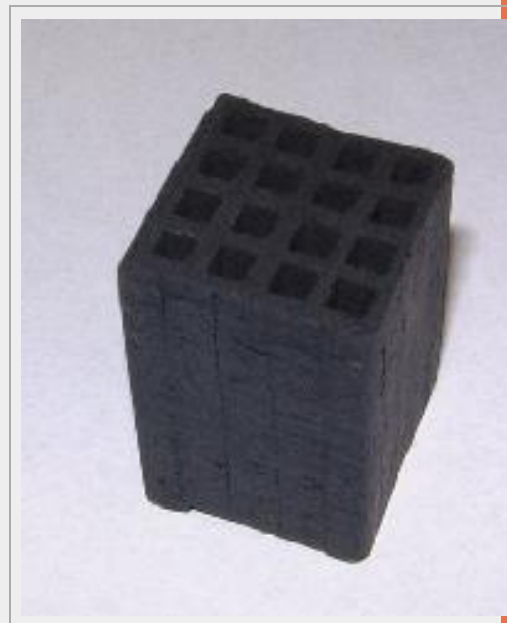
DESARROLLO DE NUEVOS ADSORBENTES Y CATALIZADORES BASADOS EN CARBÓN ACTIVO

CONTACT DETAILS:

Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
<http://innoua.ua.es>

ABSTRACT

El grupo de Materiales Avanzados (MA) del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante tiene una larga experiencia en el desarrollo, caracterización y aplicaciones de adsorbentes, principalmente de carbón activo. Muchos de estos adsorbentes se han desarrollado para aplicaciones específicas, tales como almacenamiento de gas, separación y purificación de mezclas de gas, eliminación de agentes tóxicos y contaminantes atmosféricos, catálisis, etc. Además, muchos de los adsorbentes se han desarrollado bajo diferentes formas físicas: en polvo, granular, en pequeñas bolas, mololitos y textil, de esta forma, se amplían las posibilidades de uso en diferentes aplicaciones industriales. La preparación de los adsorbentes se lleva a cabo en primer lugar a nivel de laboratorio y, cuando es necesario, el proceso se escala en planta piloto. Hay tres plantas piloto disponibles para la preparación de diferentes tipos y formas de adsorbentes.



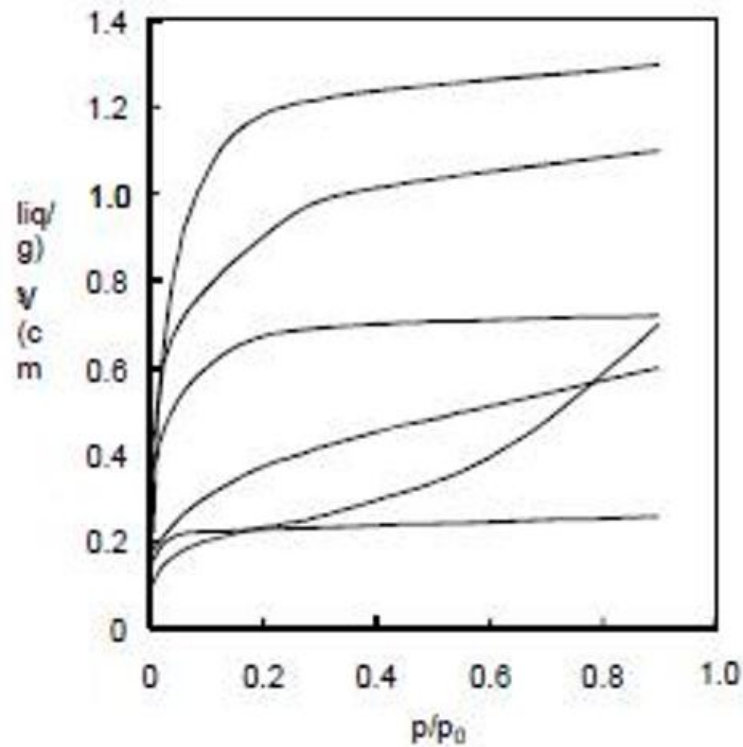
TECHNICAL DESCRIPTION

El uso de adsorbentes a base de carbón activo está aumentando continuamente como consecuencia de la implementación y aplicación de las regulaciones medioambientales, que han impulsado la necesidad de filtrar el agua y el aire mediante carbón activo. El constante aumento en las necesidades de purificación con productos naturales y/o sintéticos, también es responsable de la necesidad de nuevos adsorbentes.

El carbón activo es el nombre común para un grupo de carbones porosos fabricados que exhiben una extraordinaria superficie interna y volumen de poro. Su síntesis se lleva a cabo por cualquier tratamiento de carbonización con gases oxidantes, o por carbonización de materiales con activación química simultánea. Las características únicas de los carbones activados son las responsables de sus propiedades de adsorción, que son aprovechables en muchas aplicaciones en fase gas o líquida.

El carbón activo es un adsorbente muy versátil debido a su distribución y tamaño de poro, que puede ser controlado para satisfacer las necesidades de los mercados actuales y emergentes. La principal aplicación de los carbones activos es la eliminación de las impurezas de los gases y líquidos; se ha establecido que dicha eliminación tiene lugar a través de un proceso de adsorción. La superficie del carbón activo puede atrapar las moléculas de la fase gaseosa o líquida mediante fuerzas predominantemente físicas (de tipo Van der Waals), provocando una elevada concentración en superficie. Adicionalmente, hay posibilidad de quimisorción, provocada por enlaces fuertes en los llamados sitios activos de la superficie del carbón. Esto hace que el carbón activo sea útil en muchas aplicaciones industriales.

Aunque el carbón activo se considera un adsorbente general, la avanzada tecnología industrial demanda cada vez más, nuevas y más sofisticadas aplicaciones y materiales, y el grupo de Materiales avanzados ha contribuido en muchos desarrollos en este área, como se muestra a continuación.



- **Carbón activo convencional y especial.** El grupo de Materiales avanzados ha dedicado muchos esfuerzos de investigación para mostrar que es posible fabricar muchos tipos diferentes de carbón activo a partir de precursores comunes mediante un adecuado control de las condiciones de preparación. Un ejemplo típico de este control del proceso se puede encontrar en la figura 1, donde se muestran las isoterma de adsorción del n-butano a 273K en series de carbón preparado a partir de huesos de melocotón. La forma de la isoterma de adsorción está relacionada directamente con la distribución del tamaño de poro, y la variedad de formas indica que la porosidad puede ser adaptada a las aplicaciones específicas del carbón.

El conocimiento de las variables implicadas en el proceso de fabricación también puede ser usado para diseñar nuevos tipos de adsorbentes requeridos por las industrias. Para el escalado de los procesos de laboratorio se dispone de un horno rotatorio en la planta piloto



- **Carbón activado para el almacenamiento de gas.** En este caso particular, el adsorbente se debe preparar de modo que esté constituido casi exclusivamente por microporos de 0.8 nm de diámetro, y carbón sólido para asegurar un volumen de poro muy elevado y una gran densidad volúmica. Esta es la única forma para conseguir un elevado reparto de gas (por ejemplo, superior al 160 vol/vol para el caso del almacenamiento de gas natural). Para obtener estos adsorbentes, el grupo de MA ha usado precursores lignocelulósicos (huesos de aceitunas o melocotones, cáscaras de coco, etc.), sometidas a activación química y conformadas en monolitos sólidos de alta densidad. Los monolitos (Figura 3), pueden sufrir una mayor activación mediante gasificación controlada con dióxido de carbono o vapor.



Figura 3. Monolitos sólidos de carbón activado

- **Tamices moleculares de carbón (TMC)**. Los TMC constituyen un relativo nuevo modo de carbón activado, capaces de competir con los tamices moleculares inorgánicos, tales como las zeolitas, porque son estables en medio ácido o básico, no son hidrofílicos, la microporosidad está bien definida y pueden fabricarse a coste relativamente bajo. La separación de gases es la principal aplicación de los TMC: debido a su forma, permite una gran selectividad, ofreciendo un gran potencial en los procesos de purificación y en la catálisis (también pueden servir como soportes de catalizadores). El enfoque del grupo de MA consiste en usar materiales lignocelulósicos (huesos de melocotones, cáscaras de coco, etc.) como precursores que, sometidos a un proceso especial de carbonización, produce un carbonizado con un rendimiento relativamente elevado, que posteriormente es sometido a una activación térmica para abrir la microporosidad. Las dimensiones de los microporos de los TMC que se pueden preparar de este modo, se encuentran en el intervalo 0.3 μ 0.7 nm, permitiendo su uso en diferentes procesos de separación de gases. Adicionalmente, se han usado otros tratamientos para preparar TMC, que incluyen la deposición de carbón como TMC con un tamaño de poro relativamente grande, pero que es posible reducirla a la dimensión de microporo deseada fijando heteroátomos en la entrada de éstos.

- **Ropa de carbón activado (RCA)**. Para satisfacer los requerimientos de ingeniería textil para aplicaciones específicas, los carbones activos deben ser fabricados en forma de ropa o fieltro para sacar provecho a su ligereza, alta eficiencia de contacto, flexibilidad y elevada capacidad de adsorción. El grupo de MA tiene una larga experiencia en el desarrollo de RCA, principalmente de ropa viscosa rayón. Se ha usado tanto la activación térmica (carbonización seguida de gasificación), como la activación química (tratamiento térmico después de impregnar la ropa con una disolución de ácido de Lewis), sin embargo, los mejores resultados se obtienen al combinar la activación térmica con la química. El proceso ha sido escalado en planta piloto, lo que permite la preparación de ropa de carbón activado de forma continua.



Figura 4. Planta piloto para la fabricación de ropa de carbón activado

- **Impregnación de carbón activado**. Aunque el carbón activado es el adsorbente elegido para eliminar muchas sustancias del aire por adsorción física, cuando el punto de ebullición del vapor está por debajo de 40°C, el carbón activado queda inutilizado como adsorbente físico (otros adsorbentes tales como sílica-gel o alúmina activada, tienen una mayor afinidad por el agua, y por tanto, no son útiles para usarlos en un flujo de aire húmedo). Sustancias con esos puntos de ebullición tan bajos, son en general, gases tóxicos o hediondos tales como sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, trimetilamina, arsina, etc. En estos casos, una buena solución consiste en impregnar el carbón activado con un agente químico que convierta los gases en productos que sean fuertemente adsorbidos, o impregnarlo con un catalizador que fomente la oxidación (en aire) a productos fijados o inofensivos. El grupo de Materiales avanzados tiene una gran experiencia en la impregnación de carbones activados (tanto en forma granular como en forma de tejido) con compuestos químicos o catalizadores que eliminen contaminantes tóxicos o atmosféricos. En algunos casos, la preparación no implica la impregnación, pero el tratamiento del carbón activado con un agente químico específico que introduzca heteroátomos en la superficie, facilita el efecto catalítico.

- **Monolitos de carbón activado**. Los monolitos sólidos se usan en aplicaciones tales como almacenamiento de gas, para disminuir los espacios entre partículas y para optimizar la capacidad de adsorción (volumen/volumen) del carbón activado. En otras aplicaciones, los monolitos deben tener algunos canales finos paralelos a través de los cuales circula el gas o el líquido. Estos monolitos tienen la ventaja sobre el carbón activado granular convencional de producir una menor presión hidrostática a través del lecho para iguales cantidades de adsorbente y, además, no hay desgaste durante el uso. El grupo de Materiales avanzados ha desarrollado este tipo de monolitos (Figura 5) usando una mezcla adecuada de carbón activado y una suspensión de pequeñas sepiolitas de pequeño tamaño que actúan como forja. Los monolitos resultantes (también se pueden preparar en forma de pellets de diferentes diámetros), tienen la ventaja que no cubren o bloquean la microporosidad, aunque el área superficial y la porosidad de los monolitos es algo menor que la del carbón activado solo (el área superficial de la sepiolita es menor que la del carbón activado). No sólo los monolitos (o pellets) tienen la suficiente consistencia como para ser usados en procesos de adsorción en fase gas o líquida, ya que en la práctica hay adsorbentes con múltiples utilidades debido a la presencia de sepiolitas inorgánicas que le transmiten un cierto carácter hidrofílico a la principal naturaleza hidrofóbica del carbón.

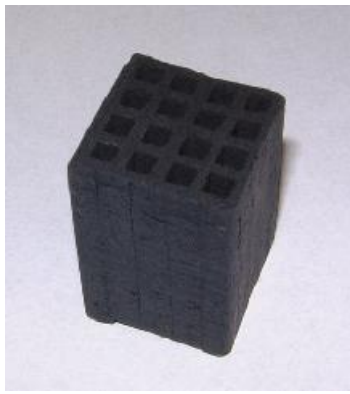


Figura 5. Monolito de carbón activo con canales cuadrados

- **Catálisis.** El carbón activo se está convirtiendo en una pieza clave en la catálisis heterogénea, tanto como soportes para catálisis o como catalizadores en sí mismos. El grupo de Materiales avanzados tiene una gran experiencia en el desarrollo de catalizadores usando carbono poroso como soporte. Aunque se han preparado y evaluado catalizadores para reacciones muy diferentes, el interés actual se dirige hacia las reacciones de hidrogenación selectiva para producir compuestos de química fina, deshidrogenaciones de alcanos ligeros a alquenos, oxidación selectiva de CO a baja temperatura (PROX) y combustión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). El control de las interacciones metal-soporte por la modificación de las propiedades químicas superficiales del soporte, y el uso de promotores o bimetálicos (fácil en este caso porque las propiedades inertes de la superficie del carbón facilitan la interacción entre el metal y el promotor, o entre los dos metales), modifican la actividad y la selectividad de la reacción catalítica. La experiencia con los bimetálicos incluye catalizadores de PtSn y PtZn. Se fomentan los óxidos parcialmente reducibles, tales como CeO₂ y TiO₂, lo que permite la preparación de catalizadores específicos que son extremadamente activos y selectivos para las reacciones que se deseen. Por otro lado, el uso de tejidos de carbón activo como soporte de catalizadores ha demostrado tener grandes ventajas en muchas reacciones catalíticas respecto al carbón activado granular convencional, debido a su conformación física y a su textura porosa.

TECHNOLOGY ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

El profundo conocimiento en la preparación, caracterización y aplicación de adsorbentes y catalizadores es usado por el grupo de Materiales avanzados para diseñar, preparar y ensayar nuevas formas capaces de satisfacer las nuevas demandas tecnológicas. Aunque hay muchos carbones activados comerciales disponibles, la mayoría de ellos están diseñados para uso general, por lo que se requieren nuevas formas cuando se buscan nuevas aplicaciones. La tecnología del grupo de Materiales avanzados tiene capacidad para preparar los adsorbentes deseados para las aplicaciones específicas. El trabajo a nivel de laboratorio se puede escalar sin dificultad en la planta piloto. Además, el grupo tiene las instalaciones necesarias para la caracterización completa de los adsorbentes y los catalizadores, así como su aplicación en tests estáticos y dinámicos.

El grupo de Materiales avanzados tiene un profundo conocimiento sobre nuevas formas de diseño, preparación y ensayo, así como caracterización y aplicación de adsorbentes y catalizadores para un gran número de aplicaciones de mercado

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

La mayoría de los adsorbentes y catalizadores descritos en las secciones anteriores, ya han sido preparados y ensayados en laboratorio y a escala planta piloto. La tecnología del grupo hace posible la preparación de cualquier adsorbente (o catalizador para aplicaciones específicas) que sea necesario en aplicaciones para las que los adsorbentes tradicionales no sean adecuados.

MARKET APPLICATIONS

La aplicación de los adsorbentes y catalizadores descritos arriba es muy amplia. En el caso de los adsorbentes, pueden usarse en la purificación de gases o líquidos industriales, separación de gases, eliminación de tóxicos y contaminantes del aire y del agua, almacenamiento de gas, almacenamiento y suministro controlado de sustancias, etc. En el caso de los catalizadores, están destinados para reacciones catalíticas selectivas en la producción de compuestos de química fina, o para aplicaciones medioambientales.

COLLABORATION SOUGHT

El grupo de Materiales avanzados tiene la experiencia y el know-how, además de las instalaciones experimentales, para desarrollar adsorbentes y catalizadores específicos para aplicaciones industriales. La colaboración más habitual consiste en el

desarrollo de estos materiales a nivel laboratorio, y cuando se considera necesario, el escalado en la planta piloto (adicionalmente, es posible llevar a cabo tests estáticos o dinámicos sobre los nuevos materiales). En algunos casos, se ha llegado a un acuerdo sobre transferencia de know-how.

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

Se han concedido patentes para algunos de los adsorbentes descritos arriba, pero la mayoría de la tecnología del grupo de Materiales avanzados está protegida por know-how. Por ejemplo, este know-how ya ha sido usado en la puesta a punto de instalaciones para fabricar comercialmente carbón activado a partir de huesos de aceitunas, y para la comercialización de carbones impregnados especiales para la eliminación de vapores tóxicos o nocivos.

RESEARCH GROUP PROFILE

El grupo de Materiales avanzados ha estado involucrado en los últimos veinte años en la conversión de materiales procedentes de la agricultura o la industria en otros de alto valor añadido. Los materiales van desde carbones activos especiales, arcillas modificadas y catalizadores, hasta grafito isotrópico de alta solidez o cerámicas/composites estructurales.

Respecto a esta tecnología, el grupo de Materiales avanzados está actualmente formado por tres catedráticos, tres profesores asociados, un profesor ayudante y varios estudiantes postdoctorales y graduados, además de todos los técnicos y especialistas compartidos con otros grupos del Departamento. Las instalaciones incluyen todo el equipamiento necesario para el desarrollo de materiales a nivel laboratorio y tres plantas piloto para el escalado del trabajo. Los equipos para caracterizar y desarrollar los ensayos de los adsorbentes y catalizadores son muy completos, incluyendo todas las técnicas habituales en este tipo de investigación.

La investigación llevada a cabo por el grupo de Materiales avanzados está apoyada por diversas entidades de investigación españolas, por la Comisión Europea y por distintas empresas (tanto nacionales como extranjeras). El número de proyectos de investigación llevados a cabo en los últimos 15 años se detalla a continuación: 29 financiados por agencias españolas de investigación, 7 por la Comisión Europea, 25 por empresas españolas y 5 por empresas extranjeras. Un gran porcentaje de los proyectos estaban relacionados con el desarrollo de adsorbentes y catalizadores para aplicaciones específicas.

MARKET APPLICATION (5)

Calzado y Textil
Contaminación e Impacto Ambiental
Materiales y Nanotecnología
Tecnología Química
Transporte y Automoción