

INDICE

Editorial1

Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en post-combustión2

Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular 6

Production of carbon black from the waste tires pyrolysis10

Reseña Tesis. Microwave-induced synthesis of carbon xerogels for their application as electrodes in supercapacitors.....15

Reseña Tesis. New water treatment by integrated technologies based on the use of advanced oxidation/reduction processes and activated carbon.....17

RESEÑA. 3RD Oxyfuel Combustion Conference19

Editorial

Han pasado ya más de 9 años desde que en agosto de 2005 se publicó el primer Boletín del Grupo Español del Carbón. Desde entonces hasta hoy son 30 los boletines publicados trimestralmente sin faltar ni una sola vez a la cita. La evolución del Boletín en estos años ha sido importante y su repercusión cada vez mayor, y sin duda seguirá evolucionando y aumentando su impacto entre la comunidad "carbonera". Uno de los síntomas de evolución positiva del Boletín es, en mi opinión, las diferentes renovaciones que ha ido sufriendo su equipo editorial, de forma que cada nuevo editor que ha ido formando parte de este equipo ha ido enriqueciendo el Boletín con sus aportaciones. Fiel a esta idea de que la renovación de las personas que, de una u otra manera, tienen responsabilidades es buena y dinamiza la aportación de nuevas ideas, he considerado que mi tiempo como editor jefe de este Boletín se estaba prolongando más de lo que probablemente debiera y es por ello que en la pasada Reunión del Grupo Español del Carbón celebrada en Madrid se propuso una nueva renovación del equipo editorial de este Boletín; consecuencia de la cual, tanto la Dra. Ana Arenillas, como yo mismo dejaremos de ejercer nuestras funciones como editores. Sirvan pues estas líneas para desearles mucha suerte y muchos éxitos a los nuevos editores y agradecer a todas las personas que han formado parte del equipo editorial a lo largo de de la historia del Boletín su trabajo, ya que sin ellos ninguno de los boletines publicados hasta la fecha hubiese sido posible. Finalmente quiero despedirme deseándoles a todos unas Felices Fiestas Navideñas y un próspero 2014. Hasta siempre.

J. Ángel Menéndez



Editor Jefe:

J. Angel Menéndez
INCAR-CSIC. Oviedo

Editores:

Ana Arenillas
INCAR-CSIC. Oviedo

Jorge Bedia
Universidad Autónoma. Madrid

M. Angeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sanchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC. Zaragoza

Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en post-combustión

Ionic liquids as an alternative to CO₂ post-combustion capture

M.P. Gimeno*, M.C. Mayoral, J.M. Andrés

Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza

* Corresponding author: mpgimeno@icb.csic.es

Abstract

Anthropogenic CO₂ emissions come mainly from combustion processes such as the energy production from fossil fuels. Therefore, the control CO₂ emissions from these sources by capture and storage should be extremely important to minimize CO₂ contribution to climate change without stifling economic and technological development. There are three main approaches to capturing the CO₂ produced: precombustion, oxyfuel combustion and postcombustion. Of these, postcombustion treatment is the most suitable option for retrofitting in existing fuel powered plants without major modifications. The current state-of-the-art of post-combustion technologies for CO₂ capture are amine based methods, though it is known the high energy penalty of these processes, so that in the past decade new alternatives has been explored, as ionic liquids (ILs).

The ILs can be defined as salts whose melting point is below 100°C. There are about 10¹⁸ possible structures for ionic liquids, which allows by selecting components (anion or cation) adjust their properties to the required application. The ILs have interesting properties such as high thermal stability, wide temperature liquid range, almost null vapor pressure, good solubility of CO₂ and tunable properties through an adequate combination of ions (task specific fluids). Recently several studies have used hydrophilic ionic liquids based on organic anions such as acetate and phenolate, which appear to interact chemically with CO₂ allowing high CO₂ capture at atmospheric pressures.

This contribution tries to give an overview about the use of ionic liquids for CO₂ capture and major future strategies to optimize their use.

Resumen

Las emisiones antropogénicas de CO₂ proceden principalmente de procesos de combustión, tales como la producción de energía a partir de combustibles fósiles. Por ello, el control de las emisiones de CO₂ mediante su captura y almacenamiento o mediante desarrollos que minimicen su emisión es de enorme importancia económica y tecnológica. Las capturas de CO₂ se pueden agrupar en tres grandes categorías: pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión. De las cuales sólo éstas últimas se adaptan convenientemente a las instalaciones industriales ya existentes. Las tecnologías actuales de post-combustión contemplan el uso de aminas para la captura de CO₂, sin embargo es conocida la alta penalización energética de estos procesos, por lo que en los últimos años se ha comenzado a estudiar nuevas alternativas, como los líquidos iónicos (LIs).

Los LIs se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C.

Existen alrededor de 10¹⁸ posibles estructuras de líquidos iónicos, lo cual permite mediante la selección de sus componentes (anión o catión) ajustar sus propiedades a la aplicación requerida. Estos poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO₂ y dan la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la selección de iones. Recientemente han aparecido algunos trabajos que utilizan líquidos iónicos hidrófilos basados en aniones orgánicos como acetato y fenolato, con los que el CO₂ parece interactuar químicamente y que tienen mayor capacidad de captura a presión atmosférica.

En esta contribución se procura dar una visión general y divulgativa a cerca de la utilización de los líquidos iónicos para la captura de CO₂ y de las principales estrategias futuras que hay que seguir para optimizar su uso.

1. Introducción

La investigación sobre el cambio climático y su mitigación es una constante en estos tiempos. En este sentido, las emisiones de CO₂ han alcanzado una especial relevancia, por ser éste uno de los máximos responsables del efecto invernadero que produce el conocido calentamiento global [1]. Entre los diferentes focos emisores, son aquellos relacionados con el sector de la generación de energía, quienes se consideran como los mayores contribuyentes a dichas emisiones dentro de los focos emisores estáticos (Figura 1). Aproximadamente el 25% de las emisiones de CO₂ en el mundo proviene de la obtención de energía, principalmente a partir de combustibles fósiles para la generación de electricidad [2]. Asimismo, se espera que dichas emisiones continúen aumentando ya que está previsto que los combustibles fósiles sigan siendo la principal fuente de generación de energía (Figura 2), debido a que las fuentes renovables no serán suficientes para suplantarlos en las próximas décadas.

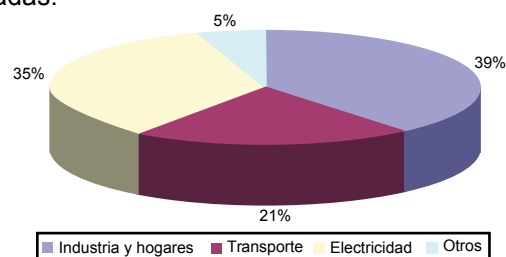


Figura 1. Distribución de las emisiones mundiales de CO₂ por sectores [3].

Figure 1. Distribution of global CO₂ emissions by sector [3].

Es por ello que el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ desde un punto de vista económicamente viable ha recibido una especial atención en los últimos años. Actualmente la investigación se

está desarrollando dentro de las tres principales alternativas para la captura de CO₂: pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión [5], siendo esta última una de las que mayor interés ha creado ya que permite su implantación en la mayoría de las plantas de producción de energía ya existentes.

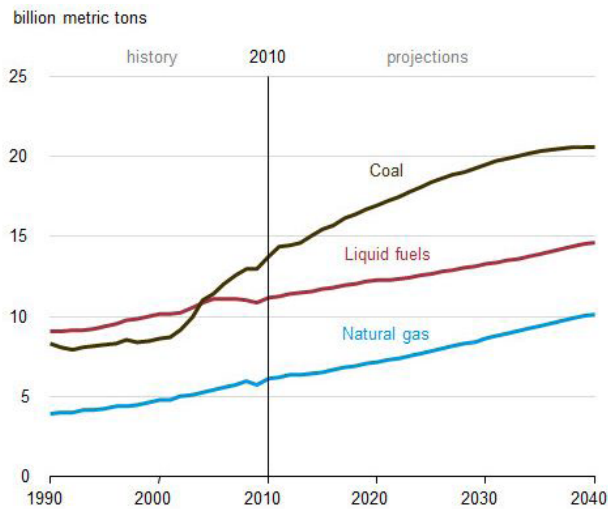


Figura 2. Emisiones mundiales de CO₂ en función del combustible, 1990-2040[4].

Figure 2. World energy-related carbon dioxide emissions by fuel, 1990-2040 [4].

Las tecnologías actuales de post-combustión contemplan el uso de aminas para la captura de CO₂. En estos métodos el líquido absorbente es una mezcla de agua-amina (primaria, secundaria o terciaria), por lo general monoetanolamina o dietanolamina [6], donde la capacidad de captura tiene lugar a través de una absorción química y por tanto viene limitada por el equilibrio. El CO₂ capturado se desorbe posteriormente por tratamiento térmico para producir una corriente pura de CO₂ que puede llevarse a su punto de almacenamiento. Esta tecnología se ha venido utilizando en la industria durante los últimos años para purificar gas natural, si bien con instalaciones relativamente pequeñas en comparación con las que harían falta para capturar las emisiones de una central térmica convencional [7]. El método se está investigando extensamente ya que, aunque probado, presenta determinados inconvenientes: problemas operacionales como necesidad de monitorizar la concentración y el flujo de

las aminas, pérdida de reactivo durante la desorción de CO₂, problemas de corrosión de las unidades de tratamiento de las aminas [8], pérdida de amina por volatilidad, elevado consumo energético durante el proceso de regeneración (~ 80 kJ / mol soluto), etc... [9]

Actualmente se están investigando nuevas alternativas con objeto de conseguir mejoras sobre los procesos basados en aminas, reduciendo el consumo de energía en su regeneración (Tabla 1). Entre estas tecnologías emergentes se encuentran los ciclos de carbonatación-calcinación, que han alcanzado la fase de escalado (1,7 MW térmicos) [10]. Otros métodos de captura se basan en la solubilidad del CO₂ en diferentes disolventes a presión y a bajas temperaturas, entre los que los líquidos iónicos han despertado recientemente un especial interés como absorbentes alternativos a la captura de CO₂ [11-12], ya que poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO₂ y la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la selección de iones.

2. Los líquidos iónicos y sus principales propiedades

Los líquidos iónicos son una nueva clase de compuestos que se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C. Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura, a pesar de estar formados por cationes y aniones, son líquidos a temperatura ambiente. Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1914, pero es en la segunda mitad del siglo XX cuando Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente [13]. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos. Por otra parte, el hecho de disponer de un elevado número tanto de cationes como de aniones para diseñar los líquidos iónicos, da la posibilidad de realizar mediante diferentes combinaciones “diseños a medida” en función de las necesidades exigidas por las diferentes aplicaciones. Anderson y cols. [14] sugieren que existen 10¹⁸ posibles estructuras de líquidos iónicos, lo cual permite mediante la selección

Tabla 1. Tecnologías emergentes para la captura de CO₂.

Table 1. Emerging technologies for CO₂ capture.

| Tecnologías | Ventajas | Desventajas |
|---------------------------------------|--|---|
| Basadas en carbonatos | - Baja energía de recuperación - Equilibrio químico favorable | - Degradación del sorbente y corrosión |
| Amoníaco acuoso | - Ahorro de energía - Gran captura de CO ₂ | - Alta volatilidad del amonio - Los gases de combustión deben de ser enfriados. |
| Membranas | - Alta selectividad y rendimiento en captura de CO ₂ | - Coste |
| Sorbentes sólidos | - Elevada eficiencia energética | - Mayor grado de dificultad de operación con sólidos que con líquidos |
| Estructuras organo-metálicas | - Alta capacidad de almacenamiento de CO ₂ - Bajo consumo de energía para la recuperación de CO ₂ | - Problemas de estabilidad - Dependencia del comportamiento con la temperatura y presión |
| Sistemas basados en el uso de enzimas | - Alta captura de CO ₂ | - Necesidad de estudiar las dificultades técnicas |
| Líquidos iónicos | - Alta estabilidad química y térmica - Baja volatilidad - Amplio rango de temperaturas en estado líquido - Posibilidad de ajustar sus propiedades - Bajo consumo de energía en la regeneración | - Alta viscosidad - Elevado coste |

de sus componentes ajustar sus propiedades a la aplicación requerida. Esta singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos, impulsando su estudio. En la Figura 3 se muestra el catión y el anión que forman uno de estos líquidos iónicos típicos.

| Nombre | Abreviación | Estructura iónica |
|---------------------------------|-------------|-------------------|
| 1-butil-3metilimidazolo acetato | [bmim][Ac] | |

Figura 3. Catión y anión de un líquido iónico tipo. Catión: 1-butil-3metilimidazolo. Anión: Acetato

Figure 3. Cation and anion of a typical ionic liquid. Cation: 1-butyl-3methylimidazolium Anion: acetate

Entre las principales propiedades que poseen estos compuestos cabe destacar su baja presión de vapor, lo cual les hace especialmente interesantes como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles. Asimismo, poseen otras propiedades muy interesantes como elevada estabilidad térmica y química, amplio rango de temperaturas en estado líquido, buena solubilidad de gases como el H_2 , O_2 , CO y CO_2 , hidrofiliidad e hidrofobicidad, tienen una toxicidad muy pequeña etc... Por otro lado cabe también mencionar su elevada viscosidad, la cual viene regulada no sólo por las condiciones de operación sino que en ella juegan también un papel muy importante el tipo de catión y anión que lo forman. En el caso de los aniones, cuanto mayor sea el número de interacciones débiles tipo Van der Waals o puente de hidrógeno que produce, más aumenta la viscosidad, mientras que los cationes, aunque su influencia es menor, cuanto mayor sea su cadena y más sustituidos se encuentren, mayor será la viscosidad. Hay que tener en cuenta que una elevada viscosidad dificultará la transferencia de materia y la dispersión de fases ya que se encuentra directamente relacionada con la difusión del gas y de forma indirecta con la solubilidad del éste, condicionando su cinética de captura.

3. Aplicaciones de los líquidos iónicos. Captura de CO_2 en postcombustión.

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha generado una amplia variedad de aplicaciones como catalizadores en síntesis, en procesos de biocatálisis y en polimerización. Por otro lado, se ha ampliado su uso como disolventes debido a sus propiedades de hidrofiliidad e hidrofobicidad, extendiéndose su uso a procesos de absorción de gases [15]. Entre ellos cabe destacar su empleo en la separación de gases, aspecto que ha despertado un gran interés, tanto en el ámbito académico como en el industrial.

En los últimos años, algunos estudios han propuesto el uso de los líquidos iónicos como disolventes alternativos a la captura del CO_2 [15-24], siendo de especial importancia el hecho de que las propiedades de estos líquidos sean ajustables manteniendo una muy baja volatilidad del reactivo. Además, la regeneración es más simple que en el caso de las aminas sin que se produzca contaminación cruzada.

Dentro de los líquidos iónicos estudiados en las referencias indicadas anteriormente, los hidrófobos han recibido especial atención por presentar mayores

capacidades de adsorción física del CO_2 . El catión más estudiado ha sido el imidazolio, habitualmente en su combinación 1-butil,3-metilimidazolio, que fue uno de los primeros en aparecer como líquido iónico. Como aniones hidrófobos aparecen principalmente derivados fluorados como tetrafluoroborato, trifluorometanosulfonato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida. Los resultados muestran una cierta dependencia de la solubilidad de CO_2 con la longitud de la cadena lateral y mejores resultados con los aniones más fuertes y fluorados como bis(trifluorometilsulfonyl)imida (Figura 4). Sin embargo, siendo un proceso de adsorción física, las constantes de Henry son demasiado grandes y la capacidad de captura es reducida si no se usan presiones elevadas, lo que penaliza el consumo energético del proceso de captura.

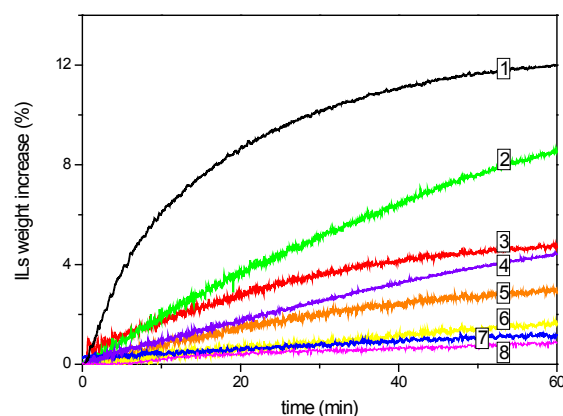


Figura 4. Estudio del efecto del anión en los LIs sobre la capacidad de absorción de CO_2 en función del tiempo por TGA a 2000 kPa y 303,15 K. Líquidos iónicos: (1) MEA (50:50 vol.); (2) [bmim][Ac]; (3) [bmim][NTFS]; (4) [bmim][Phen]; (5) [bmim][BF_4]; (6) [bmim][DDBS]; (7) [bmim]-[1-naf]; (8) MEA. [16]

Figure 4. Effect of the anion of ILs on the CO_2 absorption capacity as a function of time by TGA at 2000 kPa and 303.15 K. Ionic Liquids: (1) MEA (50:50 vol.); (2) [bmim][Ac]; (3) [bmim][NTFS]; (4) [bmim][Phen]; (5) [bmim][BF_4]; (6) [bmim][DDBS]; (7) [bmim]-[1-naf]; (8) MEA. [16]

Recientemente han aparecido algunos trabajos que utilizan líquidos iónicos hidrófilos basados en aniones orgánicos como acetato y fenolato, con los que el CO_2 parece interactuar químicamente y que tienen mayor capacidad de captura a presión atmosférica [16-20]. El ajuste de las propiedades de estos líquidos iónicos presenta una oportunidad para el desarrollo de nuevos productos, adecuados para la captura de CO_2 de los gases de combustión.

4. Estrategias futuras.

A partir de los resultados obtenidos hasta ahora se prevé que las líneas de investigación continúen con la búsqueda y desarrollo de nuevos líquidos iónicos que proporcionen altas eficacias de captura de CO_2 de los gases de combustión por absorción química, minimizando la penalización de eficiencia energética y de pérdida de reactivo que presentan los métodos basados en aminas. Asimismo se estima que las investigaciones se focalicen en aspectos clave como la viscosidad, con objeto de generar líquidos iónicos más adecuados para el proceso de captura, evitando problemas de solubilidad y difusión del CO_2 y mejorando por tanto las cinéticas de captura.

Es por ello que se perfila como estrategia futura convertir los líquidos iónicos en membranas poliméricas. Este aspecto presentaría ventajas de

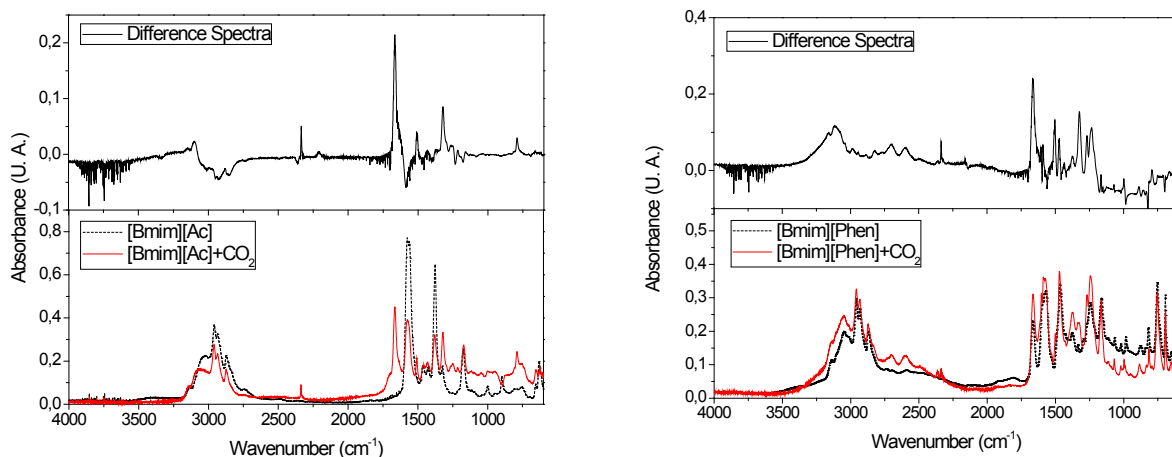


Figura 5. Espectros IR de LI puro y mezcla LI-CO₂, y el espectro diferencia entre el LI puro y la mezcla LI-CO₂. Líquidos iónicos: (a) [bmim][Ac]; (b) [bmim][Phen]. [16]

Figure 5. IR spectra of pure IL, CO₂-IL mixtures, and the IR spectra resulting from the difference between pure IL and CO₂-IL mixture. IL: (a) [bmim][Ac]; (b) [bmim][Phen]. [16]

cara a la captura y separación del CO₂ presente en los gases de combustión. De este modo, una vez definidas las características del anión a utilizar, se podría introducir tanto el anión como el catión en redes poliméricas que los soporten construyendo membranas que permitirían la separación selectiva del CO₂. Estos sistemas presentarían algunas ventajas operacionales sobre los propios líquidos iónicos.

Bibliografía

[1] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge Univ. Press: Cambridge, U.K., 2007

[2] Baumert KA, Herzog T, Pershing J. Navigating the Numbers. Greenhouse Gas Data and International Climate Policy. World Resources Institute, USA, 2005.

[3] Prieto I. Captura y almacenamiento de CO₂ procedente de instalaciones de combustión para la generación de energía eléctrica. Grupo de investigación de energía térmica. 2008; p. 3-4.

[4] International Energy Outlook Report 2008. DOE/EIA-0484, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, Washington, 2008.

Disponible en <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/>

[5] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Int. J. Greenhouse Gas Control 2008; 2: 9-20.

[6] Bates ED, Mayton RD, Ntai I, Davis JH, CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic

Liquid. J. Am. Chem. Soc. 2002; 124: 926-7.

[7] Kohl AL, Nielsen R. Gas Purification. Elsevier Gulf Publishing Company: Houston, TX. Chapter 2.1997 p. 40-186.

[8] DuPart MS, Bacon TR, Edwards DJ. Understanding corrosion in alkanolamine gas treatment plant.2. case histories show actual plant problems and their solutions. Hydrocarb. Process. 1993; 72: p.89-92.

[9] Jou FY, Mather AE. Solubility of hydrogen sulfide in [bmim][PF₆]. Int. J. Thermophys. 2007; 28: p. 490-495.

[10] Arias B, Diego ME, Abanades JC, Lorenzo M, Diaz L, Martínez D, Alvarez J, Sánchez-Biezma A. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MW_{th} calcium looping pilot. Int. J. Greenh. Gas Con. 2013; 18: p. 237-245.

[11] Shiflett MB, Drew DW, Cantini RA, Yokozeki A. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium

acetate. Energy Fuels 2010; 24: p. 5781-5789.

[12] Galán-Sánchez LM, Meindersma GW, Hann AB. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. Trans IChemE, part A 2007; 85: p. 31-39.

[13] Hurley FH, Weir TP, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature. Journal Electrochemical Society 1951; 98: p. 207-212.

[14] Anderson JL, Dixon JK, Muldoon MJ, Brennecke JF, Maginn EJ, Ionic liquids as CO₂ capture media", Presented at CHEMRAWN-XVII—Conference on GREENHOUSE GASES Mitigation and Utilization, Western Cape Province, South Africa, 2007.

[15] Brennecke JF and Magin EJ, Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. AIChE Journal 2001; 47(11): p. 2384-2389.

[16] Gimeno MP, Mayoral MC, Andrés JM. Influence of temperature on CO₂ absorption rate and capacity in ionic liquids. Energy Fuels 2013; 27: p. 3928-3935.

[17] Chen Y, Han J, Wang T, Mu T. Determination of absorption rate and capacity of CO₂ in ionic liquids at atmospheric pressure by thermogravimetric analysis. Energy Fuels 2011; 25(12): p. 5810-5815.

[18] Wang C, Luo H, Li H, Zhu X, Yu B, Dai S. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO₂ capture by the substituent on the anion. Chem. Eur. J. 2012; 18(7): p. 2153-2160.

[19] Ma JW, Zhou Z, Zhang F, Fang CG, Wu YT, Zhang ZB, Li AM. Ditetraalkylammonium Amino Acid Ionic Liquids as CO₂ Absorbents of High Capacity. Environ. Sci. Technol. 2011; 45(24): p. 10627-10633.

[20] Gurau G, Rodríguez H, Kelley SP, Janiczek P, Kalb RS, Rogers RD. Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium acetate ionic liquids. Angew. Chem. Int. Ed. 2011; 50(50): p. 12024-12026.

[21] Jutz F, Anderson JM, Baiker A, Ionic liquids and dense carbon dioxide: A beneficial biphasic system for catalysis". Chem. Rev. 2011; 11: p. 322-353.

[22] Anthony JL, Aki SNVK, Maginn EJ, Brennecke JF. Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture. Int. J. Environmental Technology and Management. 2004; 4: p. 105-115.

[23] Kamps AP, Tuma D, Xia J, Maurer G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆]. J. Chem. Eng. Data. 2003; 48: p. 746-749.

[24] Karadasa F, Közb B, Jacqueminc J, Deniza E, Rooney D, Thompson J, Yavuzd CT, Khraisheha M, Aparicio S, Atilhana M. High pressure CO₂ absorption studies on imidazolium-based ionic liquids: Experimental and simulation approaches. Fluid Phase Equilib. 2013; 351: p. 74-86.

Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular

Application of diffusional and kinetic models. Modeling the adsorption kinetics of pyridine onto granular activated carbon

R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. V. Flores-Cano, E. Padilla-Ortega

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava N°6, San Luis Potosí, SLP 78210, México

* Corresponding author: raul_iqui@yahoo.com.mx

Abstract

In this work, a surface diffusion model (SDM) obtained in a previous work was validated in a wide range of experimental conditions to predict the adsorption kinetics of pyridine on activated carbon. Moreover, the predictions of SDM model were compared with those obtained by using the first and second-order kinetic models. The results showed that the second-order model adjusted satisfactorily the experimental data and fitted the experimental data much better than the first-order kinetic model. The effect of the stirring speed, mass of pyridine adsorbed, (q_e), and temperature on the rate constant of the second-order model, (k_2), was analyzed and equations were proposed to correlate k_2 as functions of q_e and temperature. Nevertheless, the dependence of k_2 regarding the temperature, stirring speed and q_e cannot be accurately correlated. On the other hand, the SDM model provided a much better prediction than the second order kinetic model. The surface diffusion can be readily estimated from a correlation recommended in this work, whereas the k_2 could not be predicted for some of the experimental conditions studied in this work.

Resumen

En este trabajo el modelo de difusión superficial (MDS) obtenido en un trabajo previo se validó en un amplio intervalo de condiciones experimentales para predecir la cinética de adsorción de piridina en carbón activado. Más aun, la predicción del modelo MDS se comparó con las predicciones obtenidas utilizando el modelo cinético de primer y segundo orden. Los resultados demostraron que el modelo cinético de segundo orden ajustó de mejor manera los datos experimentales que el modelo cinético de primer orden. La constante cinética de segundo orden, k_2 , se correlacionó con distintas variables de operación (masa adsorbida en el equilibrio, temperatura, velocidad de agitación) obteniéndose ecuaciones para predecir k_2 . Sin embargo, estas dependencias presentaron bastante incertidumbre y en algunos casos carencia de significado físico. Por otra parte, el modelo MDS proporcionó una mejor predicción que el modelo cinético de segundo orden. Más aun, el coeficiente de difusión superficial, D_s , puede estimarse correctamente en un amplio intervalo de condiciones experimentales mediante una correlación propuesta en este trabajo.

1. Introducción

El estudio de la velocidad global de adsorción de compuestos orgánicos sobre materiales carbonosos permite obtener información útil para el diseño de adsorbedores de lecho fijo, ya que permite conocer los mecanismos de transporte de masa que controlan

la velocidad global de adsorción. En la literatura esta reportado que la velocidad global de adsorción en un adsorbente debe considerar tres etapas que se llevan a cabo simultáneamente, éstas son: transporte externo de masa, difusión intraparticular y adsorción en un sitio activo dentro de los poros. Además, la difusión intraparticular puede ocurrir por dos mecanismos, difusión en el volumen del poro, difusión superficial ó bien, por una combinación de ambos [1].

Varios modelos han sido formulados para interpretar curvas de decaimiento de la concentración tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos en diversos materiales. Estos modelos han sido desarrollados suponiendo que el transporte externo de masa, la difusión intraparticular o la adsorción en un sitio activo o una combinación de ellos son las etapas controlantes de la velocidad global de adsorción. Por ejemplo, en los modelos cinéticos se considera que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción del soluto sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente y se desprecia la difusión intraparticular y el transporte externo de masa. Además, se considera que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo se puede representar como la velocidad de una reacción química. El modelo cinético de primer y segundo orden son los modelos más utilizados [2,3].

A diferencia de los modelos cinéticos, los modelos difusionales toman en cuenta las tres etapas mencionadas anteriormente. Sin embargo, su aplicación está limitada debido a que su resolución involucra ecuaciones diferenciales parciales acopladas a ecuaciones diferenciales ordinarias. Por esta razón, la mayoría de los autores se han declinado por el uso de modelos cinéticos que sólo involucran la resolución de una ecuación diferencial ordinaria.

En un trabajo previo [4] se investigó la velocidad global de adsorción de piridina sobre carbón activado granular. Los resultados revelaron que velocidad global de adsorción de la piridina está controlada por la difusión intraparticular. Más aun, la difusión superficial es el mecanismo controlante de la difusión intraparticular de piridina sobre el CAG. Adicionalmente, se encontró que la dependencia del coeficiente de difusión superficial con la masa de piridina adsorbida y la temperatura se representó satisfactoriamente mediante las ecuaciones tipo Arrhenius siguientes:

$$D_s = D_{s,q} \exp(-\alpha q_e) \quad T \text{ constante} \quad (1)$$

$$D_s = D_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad q_e \text{ constante} \quad (2)$$

En este trabajo, las ecuaciones (1) y (2) se combinaron para obtener el coeficiente de difusión superficial a diferente temperatura y masa de piridina adsorbida en el equilibrio resultando en la ecuación siguiente:

$$D_s = D_{ST} \exp(-\alpha q_e) \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad (3)$$

A partir de los valores de D_s reportados en un trabajo previo [4], los valores de D_{ST} , α y E_s se estimaron mediante el ajuste de los datos experimentales resultando $D_{ST} = 1.365 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\alpha = -0.0169 \text{ g/mg}$, and $E_s = 31400 \text{ J/mol}$. En la Figura 1 se presentan los datos experimentales y la predicción de la Ecuación (3) observando que ésta ecuación representa adecuadamente la dependencia de D_s con la temperatura y q_e .

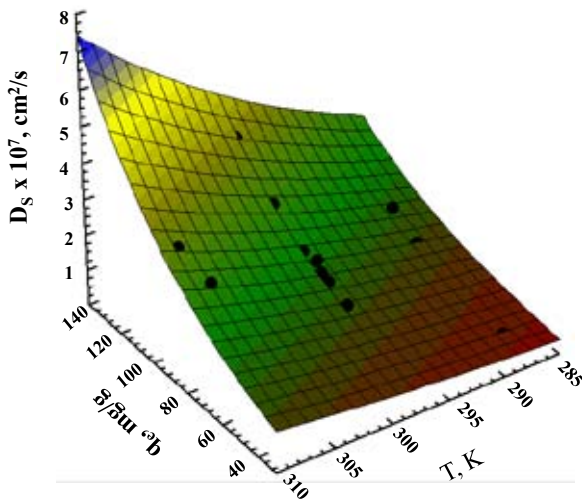


Figura 1. Dependencia de D_s con la temperatura y masa de piridina adsorbida, q_e . La superficie representa la predicción de la Ecuación (3).

Figure 1. Dependence of D_s with temperature and mass adsorbed of pyridine, q_e . The surface represents the prediction of Equation (3).

2. Interpretación de la velocidad de adsorción de piridina en CAG con los modelos cinéticos de primer y segundo orden

En la Tabla 1 se presentan las condiciones operacionales para la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG a distintas condiciones experimentales. Las curvas de decaimiento de la concentración se obtuvieron en un adsorbedor de canastillas rotatorias. Información detallada sobre la metodología experimental y las características fisicoquímicas del adsorbente se encuentran reportadas en [4].

Las curvas de decaimiento de la concentración de piridina en CAG se interpretaron utilizando los modelos cinéticos de primer y segundo orden. Estos modelos están representados por las ecuaciones siguientes, respectivamente.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

Donde k_1 y k_2 , representan las constantes cinéticas de primer y segundo orden, respectivamente. El valor de q_e es el mismo para ambos modelos cinéticos y se evalúa resolviendo simultáneamente el balance de masa representado por la Ecuación 6 y la

isoterma de adsorción representada por la Ecuación 7. El equilibrio de adsorción de piridina también se encuentra reportado en un trabajo previo [4].

$$q_e = \frac{V(C_{A0} - C_{Ae})}{m} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{a C_{Ae}}{1 + b C_{Ae}^\beta} \quad (7)$$

Las constantes k_1 y k_2 se estimaron ajustando los modelos cinéticos a los datos experimentales y el los valores óptimos de las constantes se obtuvieron mediante un algoritmo de optimización no lineal utilizando el software Scientist. El porcentaje de desviación absoluto del modelo se estimó mediante la ecuación siguiente:

$$\% D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}}}{q_{\text{exp}}} \right| \times 100\% \quad (8)$$

El porcentaje de desviación para ambos modelos estuvo en el intervalo de 3.12 a 6.23% y de 1.12 a 3.78%, respectivamente. Estos resultados indican que ambos modelos interpretan bastante bien las curvas de decaimiento de la concentración de piridina en CAG. A manera de ejemplo, los datos experimentales pertenecientes a los Exp. Nos. 6 y 11 se graficaron en la Figura 2. En esta figura la concentración de piridina se ha graficado en forma adimensional, $\phi_A = C_A/C_{A0}$, y se nota que el modelo cinético de segundo orden ajusta ligeramente mejor los datos experimentales.

Por esta razón, el efecto de las condiciones de operación sobre la velocidad de adsorción de piridina se realizó con el modelo cinético de segundo orden.

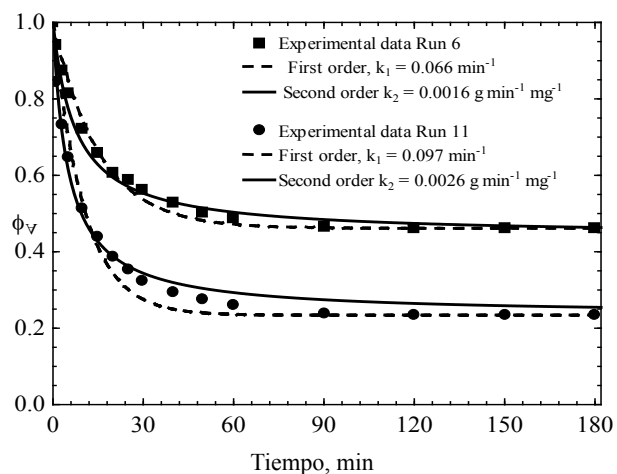


Figura 2. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de piridina en CAG. Las líneas representan las predicciones del modelo cinético de primer y segundo orden.

Figure 2. Concentration decay curves for pyridine adsorption on GAC. The lines represent the predictions of first- and second-order kinetic models.

2.1 Efecto de las condiciones de operación sobre la constante cinética, k_2

Es bien conocido que la velocidad de adsorción es dependiente de las condiciones de operación del sistema, entre las que se destaca la temperatura, pH, velocidad de agitación y masa de piridina adsorbida en el equilibrio. La dependencia de k_2 a diferente velocidades de agitación se ilustra en la Figura 3a (Tabla 1, Exp. Nos. 1-3). En esta figura se puede observar que k_2 se incrementa considerablemente a medida que la velocidad de agitación se incrementa

Tabla 1. Condiciones experimentales para la obtención de las curvas de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG a pH 10 y $R_p = 0.51$ mm [4].**Table 1.** Experimental conditions for the pyridine concentration decay curves during adsorption on GAC at pH = 10 and $R_p = 0.51$ mm.

| Run No. | RPM | T (K) | C_{A0} (mg/L) | m (g) | C_{Ae} (mg/L) | q_e (mg/g) | $k_1 \times 10$ (min^{-1}) | %D | $k_2 \times 10^2$ ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) | %D |
|---------|-----|--------|-----------------|-------|-----------------|--------------|---------------------------------------|------|--|------|
| 1 | 100 | 298.15 | 501.0 | 2.003 | 301.0 | 100.2 | 0.582 | 3.21 | 0.110 | 2.12 |
| 2 | 150 | 298.15 | 499.0 | 2.011 | 300.0 | 99.6 | 0.805 | 3.58 | 0.168 | 2.65 |
| 3 | 200 | 298.15 | 500.0 | 2.007 | 300.0 | 99.9 | 0.810 | 3.12 | 0.169 | 1.75 |
| 4 | 200 | 298.15 | 102.0 | 1.997 | 19.0 | 41.5 | 0.511 | 4.67 | 0.243 | 2.89 |
| 5 | 200 | 298.15 | 201.0 | 2.001 | 68.7 | 66.3 | 0.568 | 3.43 | 0.165 | 2.98 |
| 6 | 200 | 298.15 | 300.0 | 2.003 | 138.0 | 80.8 | 0.656 | 5.89 | 0.159 | 2.43 |
| 7 | 200 | 298.15 | 1011.0 | 2.012 | 753.0 | 129.4 | 1.380 | 6.23 | 0.224 | 1.65 |
| 8 | 200 | 298.15 | 499.0 | 1.000 | 392.0 | 108.2 | 0.715 | 3.52 | 0.130 | 3.78 |
| 9 | 200 | 298.15 | 499.0 | 2.994 | 226.0 | 91.3 | 1.096 | 5.76 | 0.247 | 3.23 |
| 10 | 200 | 298.15 | 499.0 | 4.011 | 166.0 | 83.4 | 1.020 | 4.87 | 0.250 | 2.90 |
| 11 | 200 | 298.15 | 499.0 | 5.001 | 117.0 | 76.6 | 0.973 | 3.45 | 0.260 | 3.74 |
| 12 | 200 | 288.15 | 499.4 | 2.002 | 294.0 | 102.8 | 0.656 | 4.32 | 0.130 | 3.32 |
| 13 | 200 | 288.15 | 300.0 | 2.011 | 122.0 | 88.8 | 0.507 | 3.82 | 0.109 | 2.67 |
| 14 | 200 | 288.15 | 100.0 | 1.994 | 16.5 | 41.7 | 0.443 | 3.72 | 0.200 | 1.32 |
| 15 | 200 | 308.15 | 499.4 | 2.009 | 307.0 | 96.7 | 0.780 | 5.93 | 0.159 | 2.67 |
| 16 | 200 | 308.15 | 304.2 | 2.002 | 149.5 | 77.4 | 0.656 | 4.67 | 0.210 | 1.90 |
| 17 | 200 | 308.15 | 100.0 | 1.998 | 19.3 | 40.3 | 0.460 | 6.11 | 0.220 | 1.12 |

de 100 a 150 rpm, mientras que permanece casi constante cuando la velocidad de agitación se aumenta de 150 a 200 rpm. Este comportamiento no es correcto ya que k_2 es una constante cinética y no puede ser dependiente de la velocidad de agitación.

El efecto de la masa de piridina adsorbida en el equilibrio sobre k_2 se realizó obteniendo experimentos a diferente concentración inicial de piridina y realizando experimentos variando la masa del CAG. El efecto de q_e sobre k_2 se encuentra representado en la Figura 3b (Tabla 1, Exp. Nos. 3-7). En esta figura se ilustra que los valores de k_2 exhiben una gran dispersión y varían sin ninguna tendencia a medida que q_e se incrementa. Este comportamiento no presenta ningún significado físico y no puede ser correlacionado correctamente. Sin embargo, para propósitos ilustrativos se propuso la siguiente correlación lineal para predecir k_2 .

$$k_2 = 0.0025 - 4.75 \times 10^{-6} q_e \quad (9)$$

Esta correlación es planteada en la Figura 3b donde se aprecia que la correlación no ajusta satisfactoriamente los datos experimentales.

La variación de k_2 en función de la temperatura se investigó llevando a cabo experimentos a temperaturas de 288.15, 298.15 and 308.15 K y manteniendo constante q_e . Esta condición es requerida ya que k_2 es altamente dependiente del valor de q_e . Los valores de k_2 a diferente temperatura se muestran en la Tabla 1 y los valores de q_e a cada temperatura variaron ligeramente. Así el promedio de valores de q_e , \bar{q}_e , fueron 99.8, 82.3 y 41.2 mg/g. El efecto de la temperatura sobre k_2 es graficado en la Figura 3c (Tabla 1, Exp. Nos. 3, 4, 6, 12-17) y se nota que el valor de k_2 es fuertemente influenciado por la temperatura.

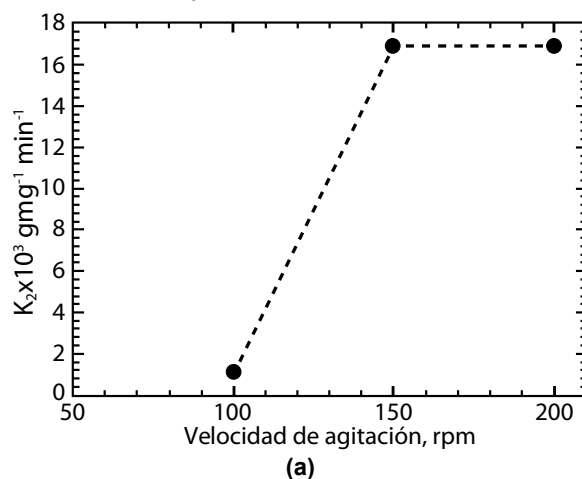
Es importante señalar que el comportamiento típico de una constante cinética es que se incrementa aumentando la temperatura. Los valores de k_2 a un valor de \bar{q}_e de 82.3 mg/g exhibió esta tendencia, sin embargo a valores de \bar{q}_e de 99.8 and 41.2 mg/g,

los valores de k_2 se incrementaron hasta alcanzar un máximo y después disminuyeron mientras la temperatura se elevó de 288.15 a 308.15 K. Este comportamiento carece de significado físico para una constante cinética.

La relación entre k_2 y la temperatura a un valor constante de q_e se interpretó con la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

Donde A es el factor pre-exponencial y E_A es la energía de activación. La ecuación (10) se ajustó a los datos experimentales y los valores de A y E_A fueron 0.010 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ y 3.64 KJ/mol para $\bar{q}_e = 99.8$ mg/g, 0.032 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ y 7.56 KJ/mol para $\bar{q}_e = 82.3$ mg/g y 27.11 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ y 24.24 KJ/mol para $\bar{q}_e = 41.2$ mg/g. La ecuación (10) es bastante limitada para la estimación de k_2 ya que sólo puede utilizarse para los valores de \bar{q}_e anteriormente mencionados. Estos resultados confirman que aun cuando el modelo cinético de segundo orden interpreta bastante bien los datos experimentales, el valor de k_2 no puede ser correlacionado con las condiciones de operación.



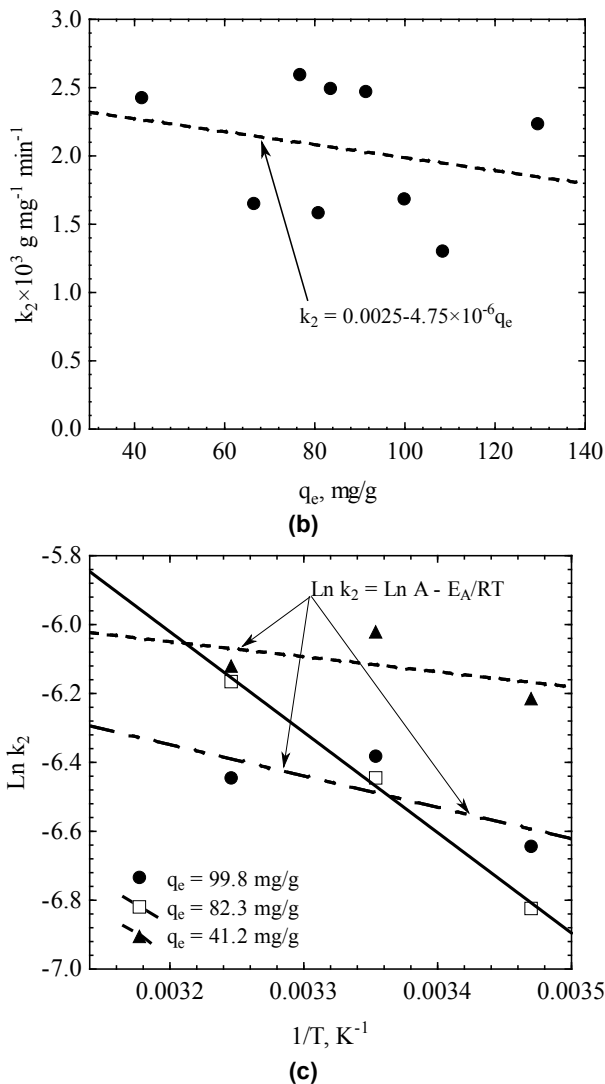


Figura 3. Efecto de las condiciones de operación sobre la constante cinética k_2 . (a) Velocidad de agitación, (b) Masa de piridina adsorbida al equilibrio y (c) temperatura.

Figure 3. Effect of the operating conditions on the kinetic constant k_2 . (a) Stirring speed, (b) Mass of pyridine adsorbed at equilibrium and (c) Temperature.

2.2 Validación del modelo MDS para interpretar las cinéticas de adsorción de piridina sobre CAG

Con el objetivo de validar la Ecuación (3) para la aplicación del modelo MDS, se obtuvieron experimentos adicionales a condiciones experimentales distintas a las mostradas en la Tabla 1. Las nuevas condiciones experimentales de los nuevos experimentos se encuentran reportadas en la Tabla 2. A partir de los valores de T y q_e se estimó el coeficiente de difusión superficial aplicando la Ecuación (3). Los valores de D_s también se encuentran reportados en la Tabla 2. A partir de estos valores de D_s se procedió a resolver el modelo MDS. Los detalles de su resolución se encuentran reportados en la literatura [4]. En la Figura 4 a manera de ejemplo se presentan los datos experimentales para el Exp. No. 3A y la predicción del modelo MDS. En esta figura se puede notar claramente que el modelo predice bastante bien la curva de decaimiento de la concentración sin necesidad de realizar un ajuste de parámetros. Esto corrobora que la Ecuación (3) puede aplicarse para obtener valores de D_s en un amplio rango de condiciones experimentales.

A diferencia de la correlación (3) las correlaciones

presentadas para evaluar el valor de la constante cinética k_2 no pueden ser aplicadas para predecir el valor de k_2 a distintas condiciones experimentales lo que limita la aplicación de los modelos cinéticos.

Table 2. Experimental conditions for pyridine concentration decay curves during adsorption on GAC at pH = 10, $m = 2.0$ g, $R = 0.51$ mm and 200 RPM.

| Exp. No. | T (K) | C_{A0} (mg/L) | C_{Ae} (mg/L) | q_e (mg/g) | $D_{s,pre} \times 10^7$ (cm^2/s) |
|----------|--------|-----------------|-----------------|--------------|--------------------------------------|
| 1A | 298.15 | 430.4 | 246.6 | 91.9 | 2.10 |
| 2A | 298.15 | 805.2 | 567.6 | 118.4 | 3.26 |
| 3A | 318.15 | 430.4 | 240.9 | 94.4 | 4.70 |

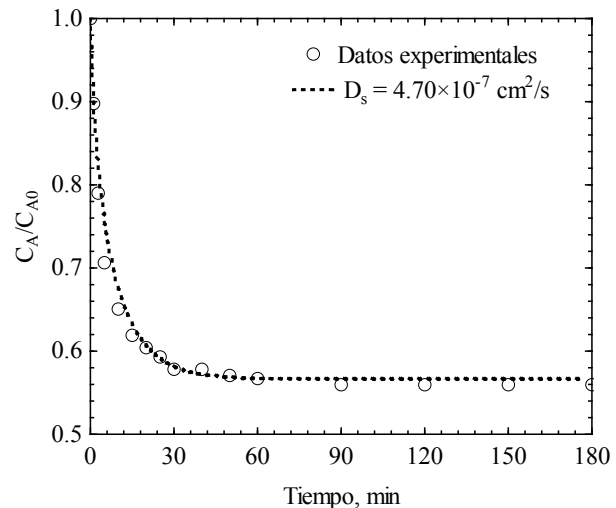


Figura 4. Curva de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG. La línea representa la predicción del modelo MDS.

Figure 4. Concentration decay curve of pyridine on CAG. The line represents the prediction of SDM model.

3. Conclusiones

El modelo cinético de Segundo orden interpretó de mejor manera las curvas de decaimiento de la concentración de piridina sobre CAG que el modelo cinético de primer orden.

El efecto de k_2 con respecto a las condiciones de operación (temperatura, velocidad de agitación y masa adsorbida) no pudo ser correctamente correlacionado, aun cuando el modelo interpreta adecuadamente los datos experimentales.

El valor del coeficiente de difusión superficial puede obtenerse adecuadamente a partir de la correlación propuesta en este trabajo en un amplio rango de condiciones de operación.

4. Referencias

- [1] Leyva-Ramos R, Geankoplis CJ. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *Can J Chem Eng* 1994; 72:262-271.
- [2] Lagergren S, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 1898; 24(4):1-39.
- [3] Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chem Eng J* 2006; 117(1):79-91.
- [4] previo-Perez R, Leyva-Ramos R, Alonso-Davila P, Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. *Chem Eng J* 2010; 165:133-141.

Production of carbon black from the waste tires pyrolysis

Producción de negro de carbón a partir de la pirólisis de neumáticos usados

J. D. Martínez ^{a,b}, R. Murillo ^{a,*}, T. García ^a

^a Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain

^b Grupo de Investigaciones Ambientales, Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1ra N°70-01, Bloque 11, piso 2, Medellín, Colombia.

* Corresponding author: ramon.murillo@csic.es

Abstract

Waste tires have been valorized by pyrolysis using a pilot scale facility with a nominal capacity of 150 kWth. More than 500 kg of shredded waste tires were pyrolyzed at 550 °C using a continuous auger reactor. The char fraction produced, herein named pyrolytic carbon black (CBp) was characterized and submitted to different acidification/basification treatments in order to obtain similar properties to those of commercial carbon blacks. Elemental and proximate analyses, surface area and Hg porosimetry were used to investigate the properties of the CBp. It was observed that these treatments decreased the concentration of inorganic compounds without detriment of the textural properties. The ash content decreased from 14.9 wt% up to 3.0 wt.%, by using commercial and cheap reagents used in the chemical industry. The CBp was compared with those of commercial carbon blacks of the N300 series.

Resumen

Neumáticos usados fueron valorizados por medio del tratamiento termoquímico de pirólisis usando una instalación a escala piloto de 150 kWth de capacidad nominal. Más de 500 kg de neumáticos fueron pirolizados en un reactor continuo de tipo tornillo a 550°C. La fracción sólida producida, llamada aquí negro de carbón pirolítico (NCP), fue caracterizado en términos de análisis próximo y elemental, área BET y porosimetría de Hg. Asimismo, el NCP fue sometido a diferentes tratamientos de acidificación/basificación con el fin de obtener un sólido carbonoso con propiedades similares a los negros de carbono (NC) comerciales. Se observó que estos tratamientos disminuyen la concentración de compuestos inorgánicos sin detrimento de las propiedades texturales. Así, mediante el uso de reactivos comerciales y baratos, usuales en la industria química, el contenido de cenizas del NCP fue reducido en un 80%, pasando del 14.9 al 3% (en peso) y presentó propiedades similares a los NC comerciales de la serie N300.

1. Introduction

Waste or used tires has become in a serious environmental problem. About 1.5 billion tires are sold each year in the world while 4 billion tires are currently in landfills and stockpiles [1, 2]. Pyrolysis is a promising process to tackle the waste tire disposal problem since it allows the production of potentially useful products. Roughly speaking, the pyrolysis process produces three different fractions: (i) a carbonaceous solid known as char or pyrolytic carbon black (CBp), (ii) a liquid fuel mainly comprised of aromatic and aliphatic compounds known as liquid fraction and (iii) a non-condensable mixture of gases,

known as gaseous fraction. The main advantage of this process is the minor environmental impact in comparison with other thermochemical processes as gasification and combustion, as well as the possibility for recovering raw materials [3,4]. The properties of these three fractions (solid, liquid and gas) depend not only on the source and grade of the tires, but also on the reactor configuration and experimental conditions such as temperature, pressure and heating rate among others [3,4,5].

The CBp is one of the most important products of this process since it considers around 30-40% of tire weight. Thereby, one of the major issues behind the profitability of tire valorization by means of pyrolysis is the commercial output of this product. This solid is mainly composed by the carbon black (CB) used in tire manufacture which comes from fossil sources [6]. For this reason, the ideal process for CBp valorization would be as substitute of CB for new tire production [3,7]. This process would form an attractive and profitable valorization loop for all products derived in waste tire pyrolysis since the liquid fraction, which represents around 40-60% of tire weight, shows better possibilities for commercialization [8,9].

However, this CBp cannot be reused as a pure CB for this application mainly due to the presence of inorganic impurities [10]. These impurities correspond to the inorganic additives used in tire manufacture since they are not devolatilized at the typical pyrolysis temperatures. For this reason, the practical applicability of CBp has been rather limited affecting the economic feasibility/profitability of this process. In this work, waste tires have been valorized by pyrolysis using a pilot scale facility with a nominal capacity of 150 kWth. The CBp produced was submitted to different leaching treatments in order to obtain a carbonaceous material with comparable properties to those of commercial CBs. From this experience, a value-added product is produced and for this reason it is expected that the economic leverage of waste tire pyrolysis is improved.

2. The pyrolysis process and the CBp production

The pilot plant used for the pyrolysis experiments consists in a continuous auger reactor of 150 kW_{th} of nominal capacity. It comprises four main parts: the feeding system, the reactor, the vessel for CBp collection and the condensation system. Both the feeding system and the reactor consist of worm screws. Pyrolysis reactor is heated by external electrical furnaces and three thermocouples measure the temperature profile along the reactor. During reaction, waste tires move through the reactor while decomposing into a char and volatiles. The CBp leaves the reactor falling down by gravity into the

vessel for solids collection. Process details can be found elsewhere [11].

The CBp production was the result of more than 500 kg of granulated waste tires performed in 100 h of continuous operation without any significant technical problem. The reaction temperature and pressure were 550 °C and 1 bar, respectively. N₂ was used as carrier gas at 5 L_N/min. The waste tire mass flow rate was 6.7 ± 0.1 kg/h and the residence time of the feedstock inside the reactor was 3 min. These conditions were selected as those maximizing both the liquid yield and the tire rubber conversion. As consequence, yields to liquid, solid and gas were 42.6 ± 0.1, 40.5 ± 0.3 and 16.9 ± 0.3 wt.% respectively. A general scheme of the plant with the product yields is shown in figure. 1.

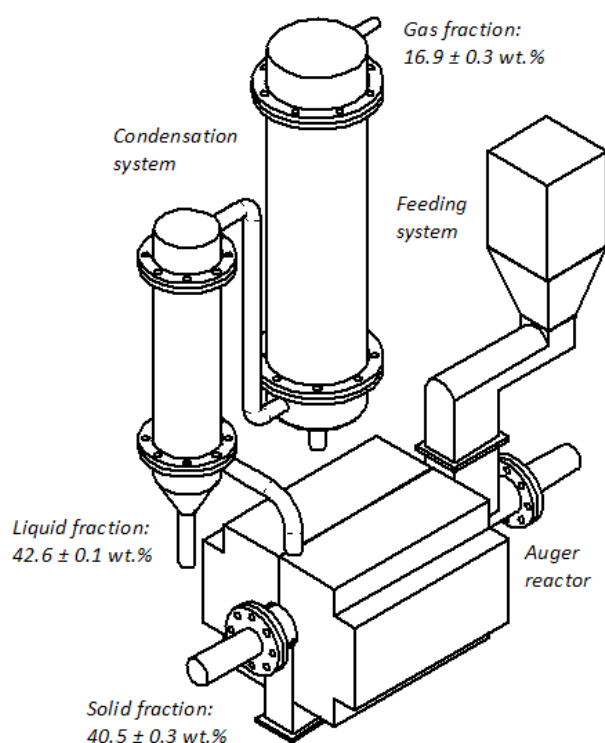


Figure 1. Scheme of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor

Figura 1. Esquema del proceso de pirólisis de neumáticos usados a escala piloto en un reactor continuo de tipo tornillo

3. General characteristics and conventional uses for CBp

The CBp derived from waste tire pyrolysis corresponds to the initial CB as well as the inorganic compounds used in the tire manufacture such as Zn, Ca and Si.

Table 1. CBp properties reported in literature

Tabla 1. Propiedades del NCP reportadas en la literatura

| Elemental analysis on dry basis (wt.%) | | | | Proximate analysis on ar basis (wt.%) | | | | Heating value (MJ/kg) | BET surface (m ² /g) | Pyrolysis temperature (°C) | Reactor type | Ref. |
|--|------|------|------|---------------------------------------|-------|-------|------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------|------------------|------|
| C | H | N | S | A | VM | FC | M | | | | | |
| 80.82 | 1.46 | 0.53 | 2.41 | 14.58 | 6.92 | 77.22 | 1.28 | 30.00 ^b | 89.10 | 550 | RKR | [14] |
| 90.27 | 0.26 | 0.16 | 1.22 | 8.41 | 0.67 | 90.80 | 0.09 | n.r | 63.00 | 500 | FBR | [15] |
| 86.30 | 0.30 | 0.30 | 2.80 | 12.50 | 1.80 | 91.30 | 0.40 | 29.70 ^c | 64.00 | 550 | FBR ^a | [16] |
| 80.08 | 0.42 | 0.17 | 2.84 | 16.50 | 1.20 | 81.30 | 1.00 | 28.57 ^c | n.r | 550 | FBR | [17] |
| 85.31 | 1.77 | 0.34 | 2.13 | 15.33 | 12.78 | 71.89 | 3.57 | 30.71 ^c | n.r | 550 | RKR | [18] |
| 82.10 | 0.97 | 0.35 | 3.41 | 13.17 | 3.5 | 82.09 | 1.24 | n.r | n.r | | AR | |
| 81.78 | 0.84 | 0.33 | 2.96 | 13.82 | 2.51 | 83.41 | 0.26 | n.r | n.r | 600 | FBR | [19] |

FBR: Fixed bed reactor; RKR: Rotary kiln reactor; AR: Auger reactor; n.r: not reported; C: Carbon; H: Hydrogen; N: Nitrogen; S: Sulfur; A: ash; VM: volatile matter; FC: fixed carbon; M: moisture; (a): distillation plant consisting of six vertical, tubular, stainless steel reactor; (b): not specified; (c): higher.

In addition, it can contain some extra carbonaceous material as consequence of repolymerization reactions among the polymer-derivates depending on the process severity and complexity [3]. For this reason, it is expected that CBp shows much coarser particle sizes than the original CB [12]. This extra carbonaceous material is mainly reflected in the volatile matter concentration, although rests of polymeric materials from the synthetic and the natural rubber can also be found.

Moreover, CBp shows a heating value between 25 and 34 MJ/kg that makes it very attractive as a solid fuel. Similarly, CBp may have compositions of carbon and sulfur higher than 80 and 3 wt% respectively. Table 1 shows a compendium of CBp properties (elemental and proximate analyses, heating value and BET surface area) from different results reported in literature. According to Aylón [13] CBp is a low reactivity material with slow oxidation kinetics and for this reason its combustion implies longer residence times at elevated temperatures. In addition, the poor volatile content causes a heterogeneous gas–solid reaction with no flame formation. For these reasons combustion of CBp from waste tire is rarely found. In addition, the added value of CBp as fuel is very low (around 40 €/ton) compared to the one that could be obtained if it could be reused for rubber manufacturing (between 500 and 600 €/ton).

One of the most immediate uses of the CBp is the production of activated carbon as has been showed by many authors and reviewed by Mui et al. [20]. In that work, activated carbons with BET surface areas up to 1000 m²/g have been produced from CBp using steam and CO₂. On the other hand, low-grade rubber pieces and raw material for both pavements and pigments among others, have been reported to be a technical and a feasible way for using this material [21]. However, from industrial point of view, these applications do not seem to be a very robust market to CBp. Likewise, the limited quality and both the small and the limited markets for some of these applications also suppose an important commercial barrier.

4. Some remarks about CB

CB is essentially an amorphous carbon material of quasi-graphitic structure commonly used as reinforcing filler and pigment in rubber and plastic products, and coatings. In tire manufacture, CB is used to strengthen the rubber and aid abrasion resistance. It has been the major reinforcing filler in

the rubber industry. CB is generally produced from the soot formed in the incomplete combustion of fossil fuels and they can show different properties depending on its final use, as shown in Table 2. CBs are usually classified by ASTM into different classes such as N100, N200, N300, N500, N600, N700, and N900. N indicates that the CB in rubber has the normal vulcanization rate and the next digits indicate the typical average particle size, the lower the number, the more reinforcing the CB [22]. The most popular CB by far for rubber manufacture is the one made by the furnace process, with grades ranging from N100 through N700 series. Tires and rubber products represent the major end-use applications, accounting for about 90% of global CB market [6].

5. CBp upgrading: a leaching treatment

The CBp obtained in the experimental campaign described in section 2 was submitted to an extra-heating in inert atmosphere by using the continuous auger reactor in order to decrease the volatile matter and also to reduce the strong unpleasant odor. After this treatment, the proximate analysis for the resulting char (CBp in Table 3) showed contents of moisture, volatile matter, ash and fixed carbon of 0.65, 14.90, 2.37 and 82.08 wt.%, respectively (on ar basis). The elemental analysis, BET area, total pore volume and real density for CBp are shown in Table 3. For comparative purposes, the same analyses for commercial CBs (N550, N772, N375 and N234) are also shown in Table 3.

If the results found in the proximate analysis are presented on a dry ash free (daf) basis, it is possible to conclude that carbon (≈ 96 wt.%) and hydrogen (≈ 0.5 wt.%) contents of CBp are totally comparable

to those for commercial CBs. As expected, the CBp contains virtually all of the initial inorganics used in tire manufacture since they are not devolatilized at typical pyrolysis temperatures. Consequently, the ash concentration in CBp is considerably higher (≈ 15 wt.%) as compared to that in commercial CBs (< 0.5 wt.%) [21]. Surface area is another very important property for CB utilization since it is also one of the parameters that determine the degree of interaction of the rubber with the CB [22]. As seen, CBp exhibits a notably BET area (≈ 72 m²/g), comparable with those of commercial CBs of the N300 series (for high abrasion resistance and easy processing applications, N330, N339, N347, N375 and N326, surface areas are between 60 and 90 m²/g).

A significant reduction of the CBp ash content can be achieved by acid/base treatments. Demineralization experiments were carried out at laboratory scale, and the effect of the variables involved (temperature, time of demineralization, concentration of both base and acid, CBp/reagent ratio) was studied. After demineralization, the ash content in CBp was reduced in 80%. The ash content decreased from 14.9 wt% to 3.0 wt.%, by using commercial and cheap reagents. The elemental analysis as well as BET surface and some textural properties are also shown in Table 3. As seen, the carbon content increase around 12% while the sulfur content decrease around 70%. Similarly, after demineralization, the BET area slightly increase (78.39 m²/g) respect to the original CBp (72.42 m²/g).

Besides ash content and surface area, particle size also plays an important role for CB utilization. CB particles have spherical shape that are fused together in aggregates. This effect could be observed

Table 2. CB classes and their typical applications in rubber [22]

Tabla 2. Tipos de NC y aplicaciones típicas en elaboración de caucho [22]

| Designation | General rubber properties | Typical uses |
|------------------------|--|---|
| N110, N121, N166 | High abrasion resistance | Special tire treads, airplane, off-the-road racing |
| N220, N234, N299 | High abrasion resistance, good processing | Passenger, off-the-road, special service tire treads |
| N326 | Low modulus, good tear strength, good fatigue, good flex cracking resistance | Tire belt, wire carcass, sidewall, bushings, weather strips, hoses |
| N330, N339, N347, N375 | High abrasion resistance, easy processing | Standard tire treads, rail pads, solid wheels, mats, tire belt, sidewall, carcass, retread |
| N550 | High modulus, high hardness, low die swell, smooth extrusion | Tire innerliners, carcass, sidewall, innertubes, hose, extruded goods, V-belts |
| N650 | High modulus, high hardness, low die swell, smooth extrusion | Tire innerliners, carcass, belt, sidewall, seals, friction, sheeting |
| N660 | General purpose, low die swell, smooth extrusion | Carcass, sidewall, bead compounds, innerliners, seals, cable jackets, hose, soling, flooring, MRG |
| N762 | High elongation and resilience, low compression set | Mechanical goods, footwear, innertubes, innerliners, mats |

Table 3. Properties of CBp and commercial CBs

Tabla 3. Propiedades del NCP y de NC comerciales

| Sample | Elemental analysis on ar basis (wt.%) | | | | BET surface (m ² /g) | Total pore volume (cm ³ /g) | Average pore diameter (Å) | Density (g/cm ³) |
|--------|---------------------------------------|------|------|------|---------------------------------|--|---------------------------|------------------------------|
| | C | H | N | S | | | | |
| CBp | 83.01 | 0.47 | 0.29 | 2.69 | 72.42 | 0.333 | 183.9 | 2.013 |
| CBp-d | 93.38 | 0.64 | 0.32 | 0.83 | 78.39 | 0.515 | 270.8 | --- |
| N550 | 98.72 | 0.28 | 0.27 | 0.55 | 44.83 | 0.114 | 101.5 | 1.921 |
| N772 | 98.47 | 0.27 | 0.33 | 0.88 | 26.78 | 0.065 | 97.2 | 1.900 |
| N375 | 97.26 | 0.33 | 0.35 | 0.57 | 89.63 | 0.465 | 207.6 | 1.958 |
| N234 | 95.24 | 0.31 | 0.27 | 1.08 | 120.42 | 0.424 | 141.1 | 1.973 |

CBp-d: Pyrolytic carbon black after demineralization process

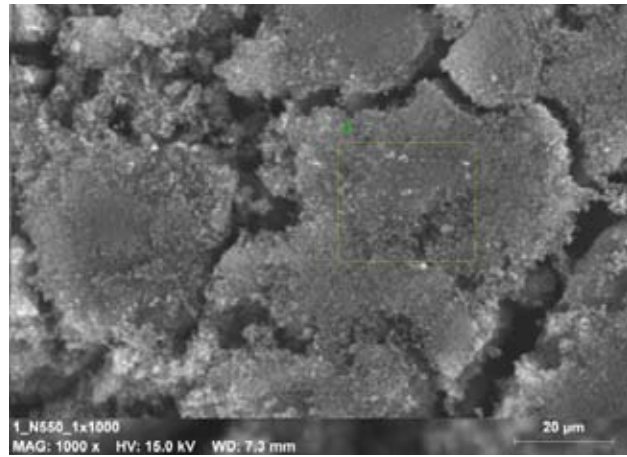
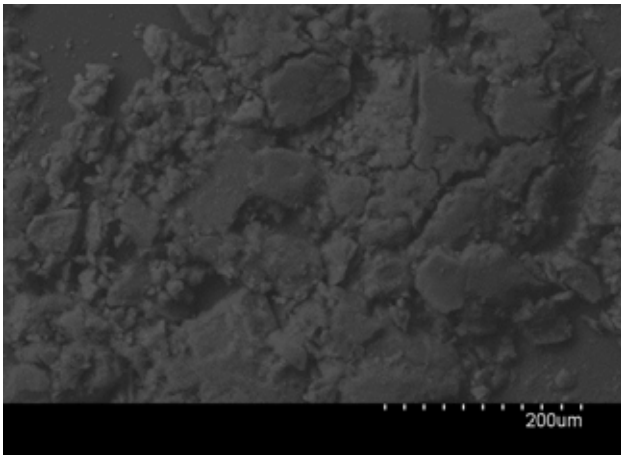


Figure 2. SEM images for N550 CB (left, magnification 200x; right, magnification 1000x)

Figura 2. Imágenes SEM del NC N550 (izquierda, magnificación 200x; derecha, magnificación 1000x)

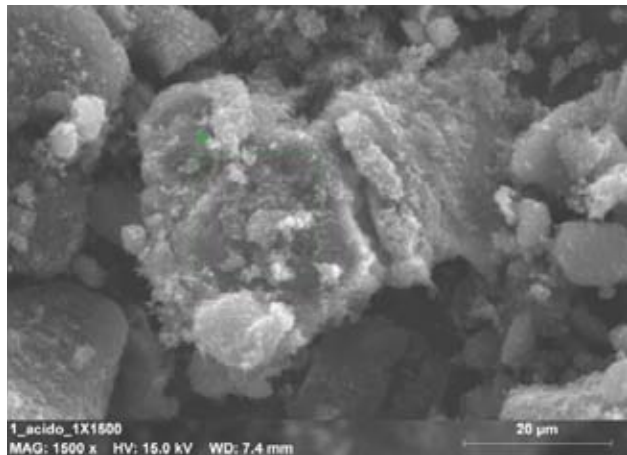
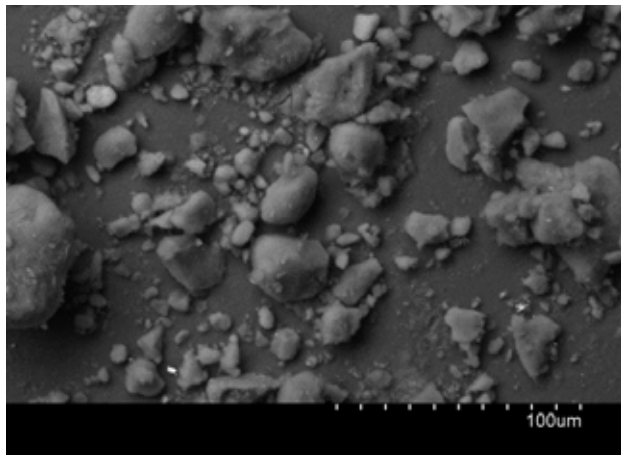


Figure 3. SEM images for CBp-d (left, magnification 500x; right, magnification 1500x)

Figura 3. Imágenes SEM del NCP desmineralizado (izquierda, magnificación 500x; derecha, magnificación 1500x)

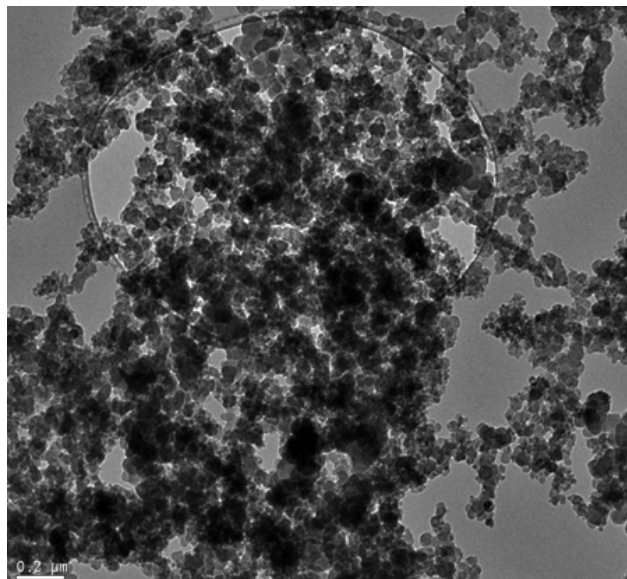
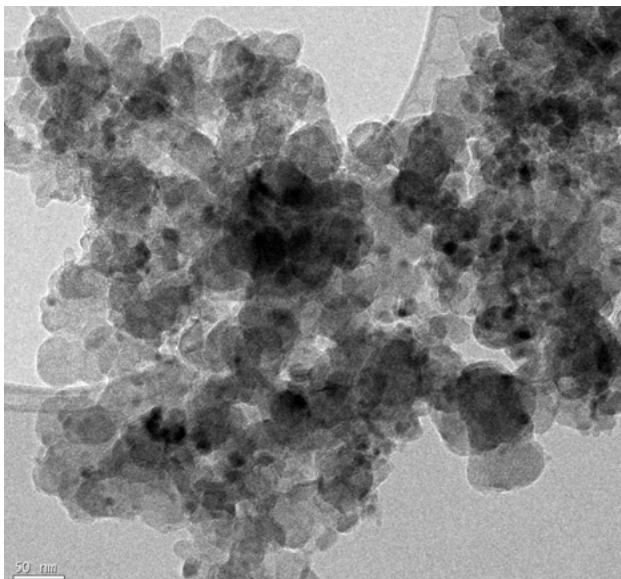


Figure 4. TEM images for CBp

Figura 4. Imágenes TEM del NCP

qualitatively by SEM (figure 2). The CB particle size is mostly in the nanometer range (anywhere from 8 to 100 nm) with particles often aggregating in grape-like clusters to 500 nm [23]. Moreover, CB particles seem to be finer than those for CBp because the ash and the carbonaceous deposits. At first glance, this is observable in SEM images showed in figure 3. However, TEM images reveals that the aggregates in CBp show spherical particles of size about 50 nm (figure 4). Helleur et al. [10] showed similar TEM images for the CBp produced in an ablative pyrolysis

process, which in turn, resulted to be also similar to the N550 CB morphology. Even so, it is worth to point out that in many cases the CB production process gives carbonaceous impurities known as grit that are considerably larger than the CB particles. For this reason, specialized milling devices for grit and residue control are also found in CB manufacture. Thereby, the CBp could be reduced by this milling process leading to similar particle sizes to those commercial CBs.

6. Conclusions

Waste tires have been successfully pyrolyzed in a continuous auger reactor. The CBp obtained was submitted to different acidification/basification treatments and comparable properties in terms of BET surface were found to those commercial CBs. After demineralization, the ash content in CBp was reduced in 80%. The ash content decreased from 14.9 wt% to 3.0 wt.%, by using commercial and cheap reagents. It was observed that these treatments decreased successfully the concentration of inorganic compounds without detriment of the textural properties.

References

- [1] European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (ETRMA). Annual Report 2011-2012. Available at: <http://www.etrma.org> [accessed: 29.10.2012].
- [2] World Business Council for Sustainable Development, Managing End-of-Life Tires. Available at: <http://www.wbcsd.org> [accessed: 15.10.2012].
- [3] Martínez JD, Puy N, Murillo R, García T, Navarro MV, Mastral AM. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 23 (2013) 179-213.
- [4] Antoniou N, Zabaniotou A. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 20 (2013) 539-558.
- [5] Williams PT. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Manage.* 33 (2013) 1714-1728.
- [6] Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ. *Carbon black: science and technology*. 2nd ed. Marcel Dekker; 1993 revised and expanded.
- [7] López G, Olazar M, Artetxe M, Amutio M, Elordi G, Bilbao J. Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (2009) 539-543.
- [8] Williams PT, Besler S, Taylor DT, Bottrill RP. Pyrolysis of automotive tyre waste. *J. I. Energy* 68 (1995) 11-21.
- [9] González JF, Encinar JM, Canito JL, Rodríguez JJ. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59 (2001) 667-683.
- [10] Helleur R, Popovic N, Ikura M, Stanculescu M, Liu D. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59 (2001) 813-824.
- [11] Martínez JD, Murillo R, García T, Veses A. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor. *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 637-645.
- [12] Senneca O, Salatino P, Chirone R. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres. *Fuel* 78 (1999) 1575-1581.
- [13] Aylón E. Diseño y optimización de una instalación para el tratamiento de neumáticos fuera de uso, PhD thesis. Universidad de Zaragoza, 2007.
- [14] Li S-Q, Yao Q, Chi Y, Yan J-H, Cen K-F. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5133-5145.
- [15] Murillo R, Aylón E, Navarro MV, Calle'n MS, Aranda A, Mastral AM. The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 143-147.
- [16] López FA, Centeno TA, Alguacil FJ, Lobato B. Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 285-292.
- [17] Díez C, Martínez O, Calvo LF, Cara J, Morán A. Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. *Waste Manage.* 24 (2004) 463-469.
- [18] Galvagno S, Casu S, Casabianca T, Calabrese A, Cornacchia G. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. *Waste Manage.* 22 (2002) 917-923.
- [19] Aylón E, Fernández-Colino A, Navarro MV, Murillo R, García T, Mastral AM. Waste tire pyrolysis: comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4029-4033.
- [20] Mui ELK, Ko DCK, McKay G. Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon* 42 (2004) 2789-2805.
- [21] Roy C, Chaala A, Darmstadt H, de Caumia B, Pakdel H, Yang J. Conversion of used tires to carbon black and oil pyrolysis, In: S.K. De, A.I. Isayev, K. Khait (Eds.), *Rubber Recycling*, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, 2005, pp. 458-499.
- [22] Liang L. Recovery and evaluation of the solid products produced by thermocatalytic decomposition of tire rubber compounds, PhD thesis. Texas A&M University, 2004.
- [24] Patnaik T, Brown B. Carbon black: why quality matters. *Rubber & Plastics News* 2010 December 13.

Microwave-induced synthesis of carbon xerogels for their application as electrodes in supercapacitors

E. G. Calvo, Instituto Nacional del Carbón - CSIC

Presented in the Department of Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, May 31th, 2013

Supervisors: Dra. A. Arenillas and Dr. J. A. Menéndez

Full Thesis can be downloaded from <http://digital.csic.es/handle/10261/77801>

Objectives and novelty

Since the discovery of carbon xerogels three decades ago, they have been widely studied by the scientific community due to their many advantages: highly developed porosity, tunable structural and textural characteristics depending on the operating conditions, good conductive properties, different morphologies (powder, monoliths, spheres or films) and high purity, among others. Despite these interesting features, the main weakness of carbon xerogels is their long and tedious synthesis process, which leads to more expensive materials than the commercial activated carbons obtained from various types of residues. Carbon xerogel synthesis by means of conventional routes involves several heating steps, which require about 3-4 days. Therefore, this long synthesis procedure inhibits their implementation on an industrial scale and makes their subsequent production less cost-effective and competitive.

The impediments to the production of carbon xerogels on a large scale have led to one of the main objectives of this Thesis: development and optimization of a novel method, based on microwave radiation, of obtaining economically competitive resorcinol-formaldehyde carbon xerogels. In addition to the production of this type of synthetic carbon material, the second aim of the Thesis has been to explore the possibility of using the carbon xerogels synthesized in the laboratory as electrode material for supercapacitors. An exhaustive study on the operating variables involved in the synthesis of carbon xerogels (both during the preparation of organic xerogels and in the subsequent activation process) was performed in order to determine the optimum conditions for producing carbon xerogels with suitable porous and structural properties to ensure a high energy storage capacitance.

The application of carbon xerogels as active material in energy storage devices has been previously studied by various research groups. However, the novelty of the present Thesis is related with the fact that these carbon xerogels have been obtained by means of a microwave-induced procedure that requires a considerably reduced operating time (~5 hours with microwave heating vs. 3-4 days by means of conventional routes). Proof of the novelty and validity of the Thesis is that the synthesis of organic xerogels by means of the microwave heating applied in this study has been patented (ES-200930256) and this patent is currently being exploited by a technology-based company (Xerolutions S.L., www.xerolutions.com) whose purpose is the large-scale production of carbon xerogels with properties tailored according to the customer's demands.

Results

The porous properties of various types of carbon xerogels synthesized in this Thesis have been recorded in Table 1. To illustrate the versatile porosity of these carbon materials, xerogels with a poor porosity and highly porous xerogels have been included in the table. When two organic xerogels obtained from different initial pH (i.e. OX-4 and OX-6.5, pH = 4 and 6.5, respectively) are compared, it can be observed that the initial pH greatly influences the full range of porosity (i.e. micro, meso and macropores). However, once the pyrolysis step has taken place, the microporosity of the carbon xerogels become similar whereas the differences in the meso-macroporous structures remain (i.e. $\sim S_{\text{BET}}$ 640 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for both values of initial pH, while the value of the average pore diameter, $d_{\text{a,p}}$, is 75 and 9 nm for pH = 4 and 6.5, respectively). Therefore, it can be affirmed that the pH value used in microwave-induced synthesis allows the meso-macroporosity of carbon xerogels to be controlled whereas the microporosity remains practically unchanged. This is very important since the porosity needs to vary depending on the application for which the carbon xerogels are intended.

Table 1. Porous properties of several RF xerogels produced by microwave-induced synthesis.

| Xerogel | Porous Properties | | | | | |
|--------------------|--|---|--|---|----------------------------|--------------------------|
| | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | V_{macro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | d_{micro} (nm) | $d_{\text{a,p}}$ (nm) |
| OX-4 | 103 | 0.04 | 0.33 | 0.73 | 1.3 | 58 |
| OX-6.5 | 325 | 0.12 | 0.25 | - | 1.4 | 10 |
| CX-4 | 663 | 0.25 | 0.23 | 1.32 | 1.2 | 75 |
| CX-6.5 | 619 | 0.23 | 0.30 | - | 1.0 | 9 |
| AX-MW6 | 2166 | 0.76 | 0.65 | - | 0.9 | 13 |
| AX-CO ₂ | 2876 | 0.97 | 1.28 | - | 1.0 | 8 |

Table 1 also shows two carbon xerogels of high surface area ($S_{\text{BET}} > 2000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$), produced by different activation processes: AX-MW6 from activation with potassium hydroxide and microwave heating for 6 minutes and AX-CO₂ obtained in a conventional furnace for two hours with CO₂ as activating agent. Both xerogels are highly microporous but also display a very noticeable contribution of narrow mesoporosity, which clearly affects their energy storage capacitance since the diffusion of electrolyte ions into the micropores is favored by mesoporosity. Especially worth mentioning is the case of the AX-MW6 xerogel since microwave radiation has been used both for the synthesis of the organic xerogel and in the subsequent activation process,

making it possible to produce a carbon xerogel with a highly developed porous texture by means of a simple, rapid and easily scalable device.

Apart from their tunable porosity, the production of carbon xerogels with diverse morphologies is very important because their field of application can be clearly expanded. In this connection, the microwave-assisted synthesis studied in the Thesis has helped us to produce carbon xerogel spheres of millimeter-scale (0.5-2.0 mm) using a simple method without the need to add any surfactant. Variables such as the initial pH or stirring rate have been evaluated since they have an impact on the porosity, size and yield of carbon xerogel millispheres. A photograph of resorcinol-formaldehyde millispheres of different size is shown in Figure 1.

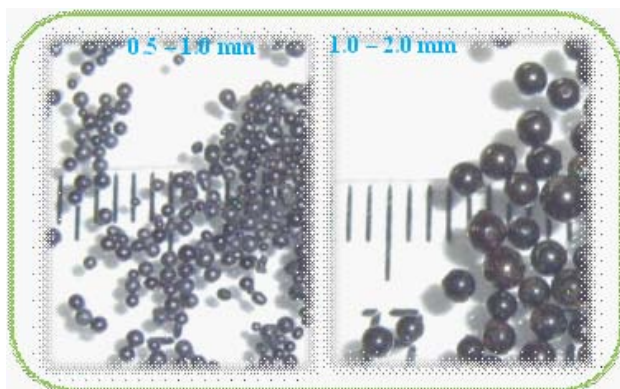


Figure 1. Carbon xerogel millispheres of different size obtained in the Thesis.

Since the ultimate aim of the Thesis has been to evaluate the electrochemical performance of carbon xerogels produced in our laboratory, the samples with the best features for this application were selected and used as electrode material in symmetrical supercapacitors based on aqueous solutions and ionic liquids as electrolytes and hybrid supercapacitors (MnO_2 as positive electrode and a highly porous carbon xerogel as negative electrode). The use of unequal electrodes or ionic liquids as electrolyte results in supercapacitors those are able to operate effectively within a wide voltage window, 1.6 V in the first case and > 2.0 V in the second, which has a positive effect on their energy density. The optimization of the properties of the carbon xerogel electrodes resulted not only in high values of specific capacitance ($> 200 \text{ F g}^{-1}$), but also in an excellent durability, which is an essential requisite for this type of energy storage device.

Conclusions

The general conclusion of this work is that microwave radiation can be considered as a totally viable technology for the production of carbon xerogels of diverse types, since a simple, fast and compact device is employed. Besides the rapidity of this technology, the possibility of tailoring the porosity and morphology of the final materials by adjusting any of the several variables involved in the microwave-assisted synthesis has been demonstrated. From the electrochemical study, it can be concluded that pore size distribution is of great importance for the energy storage capacitance of the materials since micro-mesoporous xerogels are related to higher values of

specific capacitance than those reported with various activated carbons formed mostly by micropores. The different strategies performed in this Thesis have revealed that it is possible to overcome one of the main limitations of supercapacitors, namely their restricted energy density, by preparing of hybrid systems or by using non-aqueous electrolytes.

Related publications

- [1] E.G. Calvo, A. Arenillas, J.A. Menéndez, M. González, P. Villegas. *Afinidad* 66 (2009) 380-387.
- [2] E.G. Calvo, C. O. Ania, L. Zubizarreta, J.A. Menéndez, A. Arenillas. *Energy Fuels* 24, (2010) 3334-3339.
- [3] E.J. Juárez-Pérez, E.G. Calvo, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *Carbon* 48 (2010) 3305-3308.
- [4] F. Lufano, P. Staiti, E.G. Calvo, E.J. Juárez-Pérez, J.A. Menéndez, A. Arenillas. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 596-612.
- [5] E.G. Calvo, J.A. Menéndez, A. Arenillas. *Nanomaterials* (edited by Mohammed Muzibur Rahman), chapter 9 (2011) 187-234.
- [6] E.G. Calvo, E.J. Juárez-Pérez, J.A. Menéndez, A. Arenillas. *J. Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 541-547.
- [7] P.S. Fernández, E.B. Castro, S.G. Real, A. Visintín, A. Arenillas, E.G. Calvo, E.J. Juárez-Pérez, J.A. Menéndez, M.E. Martins. *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1067-1076.
- [8] P.S. Fernández, A. Arenillas, E.G. Calvo, J.A. Menéndez, M.E. Martins. *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10249-10255.
- [9] J.A. Menéndez, E.J. Juárez-Pérez, E. Ruisánchez, E.G. Calvo, A. Arenillas. *Carbon* 50 (2012) 3555-3560.
- [10] E.G. Calvo, N. Ferrera-Lorenzo, J.A. Menéndez, A. Arenillas. *Microporous Mesoporous Mater.* 168 (2013) 206-212.
- [11] A.H. Moreno, A. Arenillas, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, J.A. Menéndez. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 100 (2013) 111-116.
- [12] E.G. Calvo, F. Lufano, P. Staiti, A. Brigandi, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *J. Power Sources* 241 (2013) 776-782.
- [13] L. Demarconnay, E.G. Calvo, Laure Timperman, E. Raymundo-Piñero, M. Anouti, D. Lemordant, A. Arenillas, J.A. Menéndez, F. Béguin. *Electrochim. Acta* 108 (2013) 361-368.

New water treatment by integrated technologies based on the use of advanced oxidation/reduction processes and activated carbon

I. Velo Gala

Presented in 2013, Departamento de Química Inorgánica (F. de Farmacia). Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain.

Supervisors: M. Sánchez-Polo (Universidad de Granada, España) and J. J. López Peñalver (Universidad de Granada, España).

Objectives and novelty

Numerous pharmaceutical compounds are being studied as part of a group of emerging unregulated pollutants that pose a potential risk for ecosystems and human health. These compounds resist removal by conventional urban wastewater treatments. Iodate contrast media, notably sodium diatrizoate (DTZ), are considered as model compounds of these pollutants due to their persistence and detection in urban wastewaters, surface water and ground waters. Conventional techniques used in urban wastewater treatment plants have proven ineffective for its removal, leading to the accumulation of DTZ and degradation products in the environment.

Advanced Oxidation/Reduction Processes appear to be a promising technology for removing organic compounds that are resistant to conventional biological treatments. In this context, the present study analyses the role of activated carbon in catalytic processes that require the use of ionizing and no-ionizing radiations. First, it was analysed the effectiveness of ultraviolet light (UV) and gamma irradiation to transform DTZ in aqueous solution determining the role of oxidizing and reducing species on DTZ degradation. In addition, the effectiveness of Fenton's reagent, Iron (III) and Iron (VI) salts, and oxidation processes based on UV, UV/H₂O₂ and UV/K₂S₂O₈, for DTZ degradation in aqueous phase were studied. With this background, the main aims of these studies were to identify the origin of the catalytic behaviour of activated carbons to remove DTZ in the presence of UV light and gamma radiation. For this purpose, we selected four commercial carbons (Ceca, Merck, Sorbo and Witco) and sixteen gamma-radiated carbons derived from these. The specific objectives were to study: (i) the DTZ photodegradation with low-pressure UV radiation; (ii) the DTZ degradation by radiolysis process; (iii) the mechanism underlying DTZ degradation with UV light in the presence of AC, determining the role of the physical and chemical properties of AC in this process; (iv) the mechanisms involved in DTZ removal with the combined use of AC and radiolysis and the influence of the physical and chemical characteristics of the ACs on the outcomes of this combined treatment.

In addition to their catalytic properties, ACs have many varied applications, which take advantage of their extraordinary textural and chemical properties that largely depend on the hetero-atoms on their surface. The presence of oxygenated groups determines many interesting carbons properties. Various methods have been proposed to modify the oxygen content of ACs and the nature and concentration of their surface groups. Practically all of the procedures augment the surface oxygen content but they also modify the textural properties of the ACs. In this way,

we propose the utilization of ionizing radiation to modify AC surface chemistry as an alternative without damage textural properties of ACs. We evaluate the utilization of ionizing radiation to modify the electrical, chemical and textural properties of four commercial ACs, irradiating them directly in the air or in aqueous medium. The influence of each species (HO[•], H[•] or e⁻_{aq}) on the characteristics of the treated activated carbons was also studied.

Results

The different advanced oxidation/reduction processes that have been studied shown positive results in the DTZ degradation. They were improved through the addition of AC in the UV light and gamma radiating processes. The radiolysis/AC system is more effective to remove DTZ in comparison to radiolysis in the absence of AC. It has been detected that AC has a synergetic effect on DTZ degradation by the combined process radiolysis/AC. Moreover, the synergic effect observed is independent of the textural properties of the AC but is dependent on its surface chemistry. The oxygen content of the AC influences the degree of this synergic effect in radiolysis, which was greatest in the AC with highest oxygen content. Related to the mechanism involved in the radiolysis/AC process used, the results obtained show that the solvated electrons formed during water radiolysis may interact with the AC surface, giving rise to areas with high reactivity due to the stabilization of the radicals by the quinone groups on the surface. The influence of this mechanism would be greater with higher quinone content. The analysis of the radical species produced by water radiolysis shows that adsorbate-adsorbent electrostatic interactions are necessary to obtain a synergic effect on pollutant degradation.

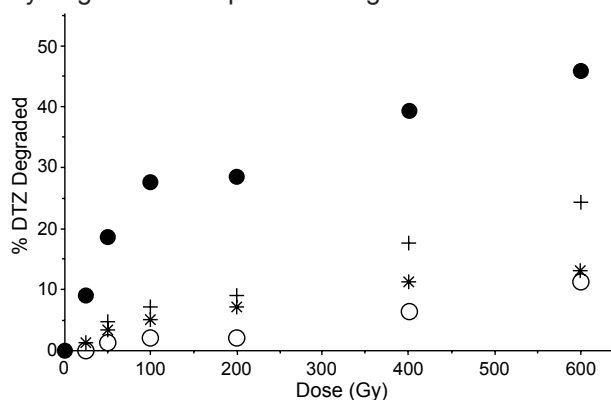


Fig. 1 – Percentage DTZ removal by: (*) radiolysis without AC; (●) radiolysis in the presence of AC; (○) DTZ adsorption on AC; and (+) theoretical sum effect of adsorption plus radiolysis. [DTZ]₀ = 1000 mg L⁻¹. Amount of AC Merck = 0.06 g. T = 298 K. pH = 6.5. Dose rate = 1.66 Gy min⁻¹.

The results of this study demonstrate that the presence of activated carbon during the DTZ photodegradation process markedly increases the removal rate, regardless of the activated carbon used. The results

obtained indicate that activated carbon Witco exerts the greatest synergic effect on DTZ removal by the UV/AC system, with a synergic contribution >53% at one minute of treatment. Regardless of the activated carbon sample considered, its synergic activity is in general, enhanced by the gamma radiation treatment. The textural and chemical properties of the activated carbons used show no clear relationship with their synergic contribution. However, the synergic activity of the activated carbon is more greatly enhanced by the samples with higher percentages of surface oxygen and, among these, the samples with higher percentages of carbon atoms with sp² hybridization. Determination of the activated carbon band gap demonstrated that these materials behave as semiconductor materials and therefore as photoactive materials in the presence of UV light, because all E_g values are <4 eV. In general, the gamma radiation treatment reduces the band gap energy of the materials and, within the same series of activated carbons, lower E_g values correspond to higher k_{ob} values. We indicate that the percentage of carbon atoms with sp² hybridization is increased in the gamma radiation modified materials, explaining their usually superior behavior in DTZ photodegradation. We highlight that: (i) the photocatalytic activity of reutilized activated carbons is similar to that of the original carbons, (ii) the presence of dissolved oxygen enhances DTZ removal by UV/AC, and (iii) UV radiation produces very slight chemical modifications on the activated carbons. The Witco series show the highest performance in synergic removal due to the presence of sulphur hetero-atoms in its composition. Based on these results, an action mechanism for the photo-catalytic removal of DTZ in the presence of activated carbon is proposed, in which the activated carbon acts as a photocatalyst, promoting electrons of the valence band to the conduction band and increasing the generation of OH[•] radicals in the medium.

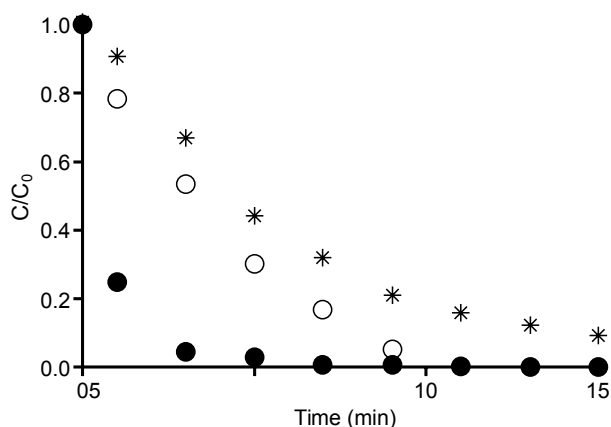


Fig. 2 –DTZ removal by the UV/AC system. (*) Direct photolysis; (●) UV/AC; (○) UV + adsorption on AC. [DTZ]₀ = 25 mg L⁻¹. Amount of AC Witco = 0.06 g. T = 298 K. pH = 6.5.

The interaction of gamma irradiation with the ACs permits their surface chemistry to be modified without significantly altering their textural properties. Gamma irradiation produces graphitization of the irradiated ACs, due to an increase in the percentage of surface carbon atoms with sp² hybridization and a decrease in the percentage with sp³ hybridization. ACs irradiated in media with a predominance of H[•] species have a lower pH_{pzc} in comparison to the non-irradiated AC, due to an increase in acidic functional

groups and a decrease in basic functional groups. No general behaviour patterns were observed for ACs irradiated in media with a predominance of solvated electrons or hydroxyl radicals. Study of the electronic properties of the ACs showed that their E_g value is lower after irradiation. This decrease is related to an increase in the percentage of carbon atoms with sp² hybridization and in surface oxygen content.

Conclusions

Activated carbons can play more than a mere support role in Advanced Oxidation/Reduction Processes. The presence of activated carbon during the DTZ photodegradation process by UV light markedly increases the removal rate, regardless of the activated carbon used. The results obtained indicate that the synergic activity of the activated carbon is more greatly enhanced by the samples with higher percentages of surface oxygen and, among these, the samples with higher percentages of carbon atoms with sp² hybridization. Activated carbons behave as semiconductor materials and therefore as photoactive materials in the presence of UV light. The role of ACs in the radiolysis system is dependent on their oxygen content and the adsorbate–adsorbent electrostatic interactions are necessary to obtain a synergic effect on pollutant degradation.

The gamma irradiation is appear to be an assuring technology for changing ACs surface chemistry to be without altering their textural properties. Gamma irradiation produces graphitization of the ACs, increase sp² hybridization and surface oxygen content, so E_g value is lower after irradiation,

Related publications

- [1] Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation. *Carbon*, 2013, Volume 67, Pages 236-249.
- [2] Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Role of activated carbon on micropollutants degradation by ionizing radiation. *Carbon*, 2013, Volume 67, Pages 288-299.
- [3] Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, Volumes 142–143, Pages 694-704.
- [4] Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/Fe³⁺, Fe(VI) and UV, H₂O₂/UV, K₂S₂O₈/UV. *Chemical Engineering Journal*, 2013, in P_{ress}.
- [5] Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Ionic X-ray contrast media degradation in aqueous solution induced by gamma radiation. *Chemical Engineering Journal*, 2012, Volumes 195–196, Pages 369-376.
- [6] Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Degradation of X-ray contrast media diatrizoate in different water matrices by gamma irradiation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, Volume 88, Issue 7, Pages 1336-1343.

Reseña: 3RD Oxyfuel Combustion Conference

M. Carmen Mayoral y M. Pilar Gimeno

Instituto de Carboquímica, CSIC

Oxyfuel Combustion is ready for demonstration!!!

Con esta sugerente premisa, la Agencia Internacional de la Energía (IEA Greenhouse Gas R&D, IEAGHG) organizó en Ponferrada (León), la tercera Conferencia Internacional sobre Oxidación, 3rd Oxyfuel Combustion Conference (OCC3), del 9 al 13 de septiembre de 2013. La anfitriona del evento fue la fundación CIUDEN, elegida por la IEAGHG por el desarrollo puntero de la oxidación que se lleva a cabo en el Centro de Desarrollo de Tecnologías de Captura de CO₂ (es.CO₂) de Cubillos del Sil. Los patrocinadores fueron Foster-Wheeler, Alstom, Air Liquide y Vattenfal.

Asistieron al evento más de 300 expertos, de los cuales más de 80 fueron españoles. Entre ellos, el grupo más numeroso fue el compuesto por el personal de Ciuden. Participaron también 16 investigadores del CSIC (del ICB, del INCAR y del LIFTEC), 6 de otros centros de investigación como el CIEMAT y el CIRCE, y también investigadores procedentes de diferentes universidades. Merece destacar la presencia de 20 expertos españoles de distintas empresas como Endesa, Isolux, Mecanotaf, Hunosa entre otras. Otras nacionalidades con presencia importante fueron Alemania (35 inscritos), USA (26 inscritos), Reino Unido (23) y Japón (17). En total expertos de más de 25 países, con una alta presencia del sector industrial tanto del sector de generación como el equipamiento auxiliar.

En el congreso se expusieron las instalaciones y desarrollos más próximos a alcanzar la demostración comercial, en dos sesiones plenarias y keynotes celebradas en el Teatro Bérquidum. Los avances de la tecnología, desde los estudios fundamentales

hasta los aspectos operacionales más aplicados, se mostraron como presentaciones orales (115 comunicaciones) y pósters (52) en sesiones simultáneas en las dependencias del magnífico Castillo Templario de la ciudad berciana.

Los aspectos tratados fueron el desarrollo de la tecnología de oxidación tanto de carbón pulverizado como en lecho fluidizado circulante, la producción de oxígeno, el procesado de los gases, el tratamiento del CO₂, la integración del proceso... Además, se celebró el 5º Curso de Capacitación en Oxidación organizado por la Universidad de Stuttgart (Alemania) en colaboración con CIUDEN previo al congreso, y dos workshops especializados (Corrosión de materiales en oxidación y Desarrollo de la oxidación en lecho fluidizado). Como colofón, se realizó la visita a las instalaciones del centro de es.CO₂ de CIUDEN, que incluye la caldera de oxidación en lecho fluido circulante en operación más grande del mundo.

Esta doble vertiente científico-industrial del evento ha permitido crear un foro de intercambio de experiencias y 'lecciones aprendidas' de las grandes instalaciones semicomerciales, los proyectos de futura demostración comercial y el trabajo científico en centros de investigación y universidades. Como conclusión final en la sesión de clausura, los expertos concluyeron que los componentes individuales de la tecnología están descritos y demostrados, pero que se considera que la optimización y la integración de todos ellos continúa siendo un reto a resolver, por lo que se requiere el siguiente salto a la demostración a gran escala. Esperaremos a la siguiente edición, con sede a determinar, para conocer cómo ha afectado la crisis económica global a la hoja de ruta de la oxidación.



Investigadores del ICB en la planta de Ciuden

Socios protectores del Grupo Español del carbón