

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
..... (9X]hres)

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín (Editores).

Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2016. ISBN: 978-84-7993-309-8. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3626>

CAPÍTULO IV

Monolitos de carbón en adsorción y catálisis

N. Briceño Gamba,¹ H. García Rosero,² F. Carrasco Marín² y M. A. Álvarez Merino³

1. Introducción

La creciente demanda de energía alrededor del mundo ha evidenciado la necesidad de formular nuevas políticas que permitan cumplir con los requerimientos energéticos actuales y que garanticen un crecimiento sostenible de dicha oferta. Para alcanzar este propósito es necesario disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, incrementar el uso de otras fuentes de energía (solar, eólica, biomasa) y controlar la emisión de contaminantes al medioambiente (Rostrup-Nielsen, 2004).

Uno de los problemas, producto del alto consumo energético, es el cambio climático. En la Figura 1 se presenta la variación de la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera en función del tiempo. Se observa como la concentración ha fluctuado naturalmente, pero en la actualidad presenta niveles nunca antes registrados.

-
1. Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad de los Llanos.
 2. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada.
 3. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén.

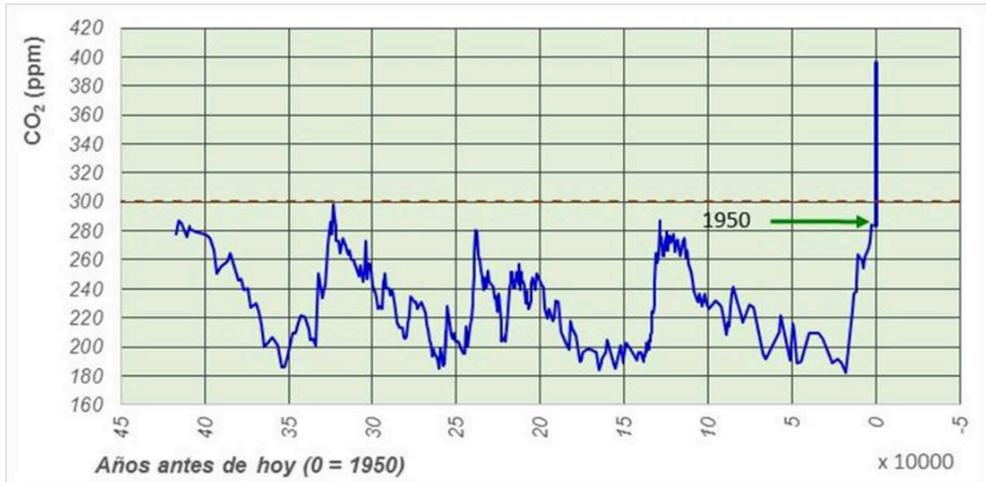


Figura 1. Concentración de dióxido de carbono en la atmósfera de la Tierra, determinada a partir de muestras atmosféricas contenidas en núcleos de hielo y medidas directas recientes. (Vostok ice core data; NOAA Mauna Loa CO₂ record)(Petit et al., 1999; Dlugokencky y Tans, 2014) .

Tras la revolución industrial, el uso de combustibles fósiles ha ido creciendo constantemente, originando un aumento en la concentración de CO₂ atmosférico. Este gas contribuye al efecto invernadero y trae como consecuencia un incremento de la temperatura, que afecta drásticamente a las condiciones climáticas del planeta (Vitousek, 1997; Parmesan y Yohe, 2003; Uppala et al., 2005). Una alternativa para la reducción del CO₂ atmosférico es su captura y almacenamiento en las grandes fuentes de emisión (industria, plantas de energía, etc.) [Hardie et al., 2005; D’Alessandro et al., 2010; Sumida et al., 2012]. De igual manera, el desarrollo de tecnologías que permitan un almacenamiento más eficiente del hidrógeno y/o el metano, los cuales pueden sustituir a la gasolina como combustible, también contribuiría a la reducción de las emisiones de CO₂, ya que éstos pueden ser producidos de fuentes de energía renovables (Liu et al., 1999; Eddaoudi et al., 2002; Lozano-Castelló et al., 2002a). Otra alternativa

es el uso de catalizadores para la transformación del CO_2 en productos de interés para la industria química. En la Figura 2 se presentan las posibles rutas para esta transformación.

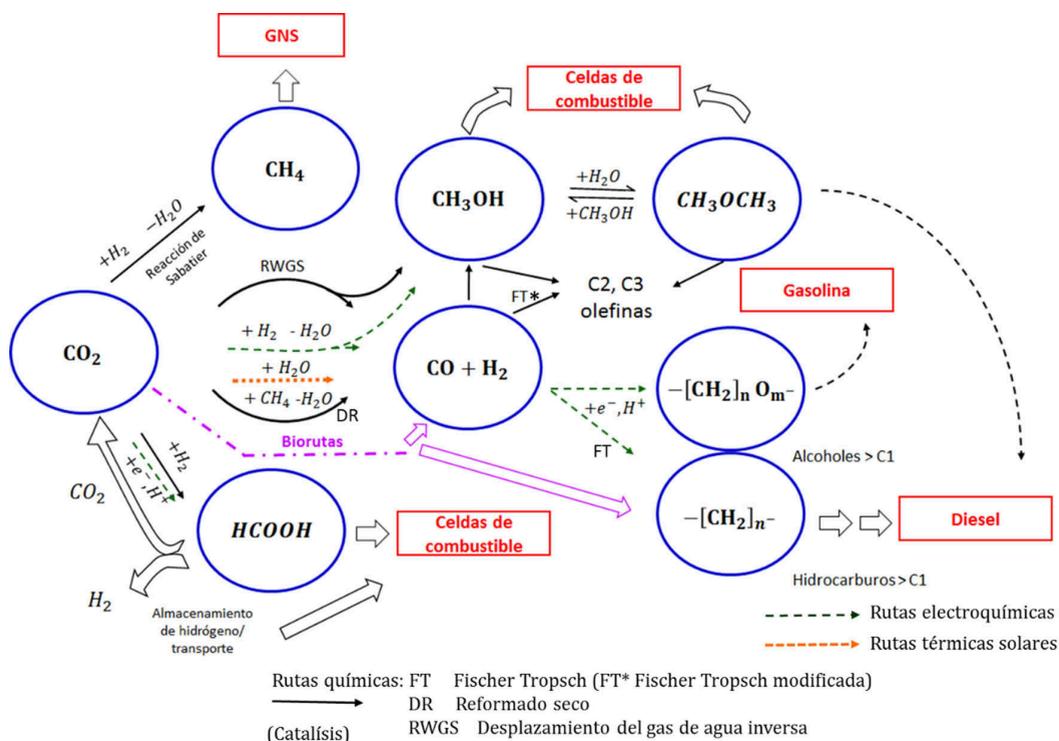


Figura 2. Vista esquemática de las rutas de conversión de CO_2 para incorporar energía renovable en las cadenas química y energética (Centi et al., 2013).

Otra problemática ambiental de interés, es el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), los cuales además son liposolubles, tóxicos e inflamables. Los COV están presentes en el humo del tabaco, los gases de combustión de los automóviles, los disolventes orgánicos empleados en la industria, en la producción y uso de tintas y barnices entre otras.

El sistema catalítico más ampliamente utilizado en aplicaciones ambientales es el reactor monolítico, el cual ofrece grandes ventajas sobre los catalizadores en pellet, siendo la más importante la baja caída de presión asociada con las altas velocidades de flujo comunes en éste tipo de aplicaciones (Avila et al., 2005). La aplicación más trascendente de este tipo de reactores ha sido como soporte de catalizadores de tres vías usados para el tratamiento de los gases de combustión de los vehículos, también se han empleado en la reducción selectiva de NOx y en la disminución de la concentración de monóxido de carbono e hidrocarburos gaseosos en el gasóleo, entre otras aplicaciones. En este capítulo se hace una recopilación de las características de las estructuras monolíticas, principalmente las estructuras monolíticas de carbón, su preparación y aplicación en adsorción y catálisis.

2. Estructuras monolíticas

Los monolitos son materiales estructurados caracterizados por tener canales longitudinales paralelos separados por paredes delgadas. Estos canales pueden tener forma circular, hexagonal, cuadrada, triangular o sinusoidal, como se muestra en la Figura 3.

Las estructuras monolíticas presentan una serie de características importantes como: elevada área superficial geométrica, baja caída de presión, durabilidad a alta temperatura, elevada resistencia mecánica, fácil orientación, efectividad como soporte catalítico y facilidad de diseño (Cybulski y Moulijn, 1994; Heck et al., 2001). Las condiciones de flujo y transferencia de masa y calor se mantienen a lo largo del monolito debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales;

en éstos predomina la operación adiabática (Cybulski y Moulijn, 1994).

Gracias a los canales de los monolitos, se minimiza la alta caída de presión característica de los reactores heterogéneos de lecho fijo tradicionales, en los que el catalizador se dispone como un relleno particulado o en pastillas de formas variadas. Esto es de especial importancia para el flujo en los tubos de escape. Además, puesto que la alta caída de presión es un factor desfavorable, que en los procesos químicos industriales se traduce en sobrecostos y en pérdida de eficiencia, los monolitos van ganando espacio en el campo de la catálisis química, donde se alude con bastante frecuencia, al reactor monolítico (Heck et al., 2001; Williams, 2001) (Vivo-Vilches et al., 2014)

Las condiciones de flujo y la transferencia de masa y calor se mantienen a lo largo del monolito debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales. Esto reduce la mala distribución, tan comunes en los lechos catalíticos empaquetados, y es especialmente válido para monolitos cerámicos, pues en ellos predomina la operación adiabática (DeLuca y Campbell, 1977; Tomašić y Jović, 2006).

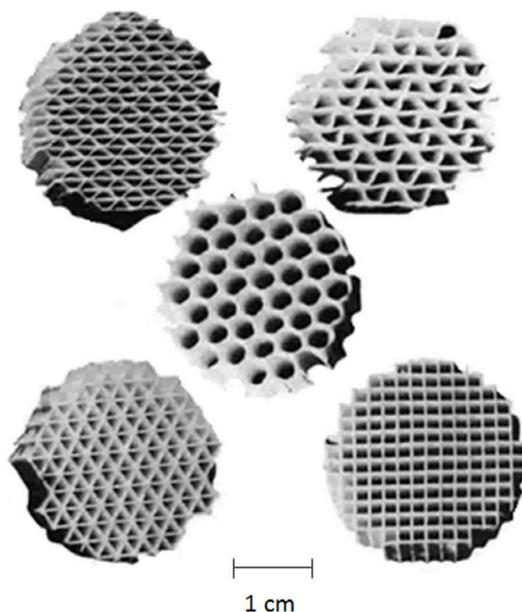


Figura 3. Vista de la sección transversal de celdas de geometría típica de estructuras monolíticas (DeLuca y Campbell, 1977).

Las condiciones de flujo y la transferencia de masa y calor se mantienen a lo largo del monolito debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales. Esto reduce la mala distribución, tan comunes en los lechos catalíticos empaquetados, y es especialmente válido para monolitos cerámicos, pues en ellos predomina la operación adiabática (DeLuca y Campbell, 1977; Tomašić y Jović, 2006).

2.1. Materiales y fabricación

En la preparación de monolitos se utilizan diversos materiales que puedan responder a los requerimientos particulares de cada aplicación. En la Tabla 1 se presentan los materiales más utilizados en la fabricación de estructuras monolíticas (Zwinkels *et al.*, 1993; Blanco *et al.*, 1997).

Material	Composición	Proporción
Cordierita	MgO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂	2:2:5
Sepiolita	SiO ₂ : MgO	3:2
Mullita	Al ₂ O ₃ : SiO ₂	3:1
Espinela	MgO : Al ₂ O ₃	1:1
Cordierita - Mullita	MgO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂ - Al ₂ O ₃ : SiO ₂	2:2:5 - 3:1
α- o γ-alúmina	Al ₂ O ₃	-
Óxido de circonio	ZrO ₂	-
Óxido de titanio	TiO ₂	-
Zeolitas	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	-
Carburo de silicio	SiC	-
Nitruro de silicio	Si ₃ N ₄	-
Materiales carbonosos	C	-

Tabla 1. *Materiales comúnmente utilizados en la fabricación de estructuras monolíticas.*

Los monolitos metálicos se fabrican de acero inoxidable (camet) o aleaciones de acero tales como kanthal (5,5% Al, 22% Cr, 0,5% Co) y fecralloy (0,5-12% Al, 20% Cr, 0,1-3% Y).

Como se muestra en la Figura 3, la estructura del monolito cerámico tiene, por lo general, muchos canales rectos y paralelos, obtenidos por extrusión, generalmente en equipos diseñados para este propósito. En la bibliografía se describe el proceso de preparación de monolitos en cinco

etapas: (a) preparación de la mezcla de los precursores cerámicos, aditivos y aglomerantes; (b) mezclado y ajuste de las condiciones apropiadas para dar forma a la mezcla; (c) conformado por extrusión; (d) secado y (e) tratamiento térmico (secado, calcinación y sinterización) a temperaturas comprendidas entre 1473 y 1773 K.

Las propiedades del monolito cerámico dependen: (a) tipo y propiedades de los materiales de partida, (b) aditivos, (c) pH, (d) contenido de agua y (e) presión utilizados en la extrusión (Cybulski y Moulijn, 1994; Heck et al., 2001; Tomašić y Jović, 2006). Los aditivos más utilizados son celulosas, etilenglicol, alcoholes, dietilen-parafinas, fibras inorgánicas resistentes al calor, CaCl_2 , etc. Estos aditivos se utilizan para mejorar la resistencia a los cambios de temperatura, la porosidad y capacidad de adsorción, y las propiedades mecánicas (Nijhuis et al., 2001; Tomašić y Jović, 2006). Además de agua se pueden utilizar otros disolventes como cetonas, alcoholes y éteres (Vukcevic et al., 2013).

2.2. Geometría

La longitud del borde interno de los canales (d_{ch}) y el espesor de pared (δ_w) pueden controlarse durante el proceso de fabricación de los monolitos, al igual que la geometría de la celda. Estos factores determinan la densidad de la celda (n) y la fracción de vacíos (ϵ_m), al igual que el área superficial geométrica (a_m) y el diámetro hidráulico (D_H) de los monolitos.

En la Tabla 2 se presentan las ecuaciones empleadas para el cálculo de las propiedades geométricas de monolitos con diferente forma de celda. Para el cálculo del diámetro hidráulico se recurre a la ecuación:

$$D_H = \sqrt{\epsilon_m} \delta_w / (1 - \sqrt{\epsilon_m}).$$

Geometría de la celda	n	ε_m
Cuadrado	$1/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$d_{ch}^2/(d_{ch} + \delta_w)^2$
Triángulo equilátero	$2.3/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$(d_{ch} - 0.73\delta_w)^2 / (d_{ch} + \delta_w)^2$
Diamante	$1.15/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$(d_{ch} - 0.15\delta_w)^2 / (d_{ch} + \delta_w)^2$
Hexágono	$0.38/(d_{ch} + \delta_w)^2$	$(d_{ch} - 0.42\delta_w)^2 / (d_{ch} + \delta_w)^2$

Tabla 2. Propiedades geométricas de monolitos con diferentes formas de celda en función de la longitud del borde interior d_{ch} y del espesor de pared δ_w (DeLuca y Campbell, 1977).

Los monolitos comúnmente utilizados tienen densidades entre 1-100 celdas/cm², con espesores de pared que varían entre 0,2-1,4 mm. Sin embargo, dependiendo del proceso en el que se vayan a emplear, la densidad se pueda modificar a valores de 140 celdas/cm² de sección transversal con monolitos de cordierita. Recientemente, se han comercializado catalizadores soportados en monolitos metálicos con una densidad de 155 celdas/cm², preparados a partir de placas de acero corrugado sobre las que se deposita el recubrimiento y la fase activa, antes de enrollarlas sobre sí mismas para preparar el monolito. Una de las desventajas de utilizar densidades de celda grande se presenta cuando el gas a tratar contiene una alta concentración de partículas en suspensión, donde se puede presentar obstrucción por las mismas.

En la Tabla 3 se presentan las propiedades geométricas para monolitos con canales cuadrados y diferente densidad de celda.

Densidad de la celda $n = 1/d_{ch}^2$		Diámetro del canal d_{ch}	Espesor de la pared δ_w	Área superficial geométrica $a_m = 4n(d_{ch} - \delta_w)$	Fracción de vacíos $\epsilon_m = n(d_{ch} - \delta_w)^2$
cpsi	cm ⁻²	(mm)	(μ m)	(m ² /m ³)	
200	31	1,80	270	1890	0,72
400	62	1,27	165	2740	0,76
600	93	1,04	112	3440	0,80
1100	170	0,77	64	4790	0,84

Tabla 3. *Propiedades geométricas de las estructuras monolíticas de cordierita con canales cuadrados (Vergunst et al., 2001a).*

3. Preparación de catalizadores monolíticos

Generalmente un catalizador monolítico se prepara al aplicar sobre las paredes del monolito una capa del componente catalíticamente activo o un soporte apropiado (por ejemplo γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, carbón, zeolitas, etc.) que contenga uno o más de estos componentes (Pt, Pd, Rh, etc.). Este proceso es conocido como recubrimiento o revestimiento. En la Figura 4 se muestra una representación de un catalizador monolítico tipo panel.

Si la estructura monolítica está disponible en el material de soporte apropiado, la fase activa puede depositarse directamente sobre el monolito, sin embargo, si la estructura no está disponible en el material de soporte apropiado, éste debe depositarse sobre el sustrato monolítico. Las capas del soporte pueden aplicarse sobre la estructura del monolito cerámico por diferentes métodos: (a) con una solución coloidal del soporte (el soporte está en forma de partículas en suspensión), (b) por el método sol-gel (el soporte está en fase líquida) y (c) con una suspensión adecuada y otros procedimientos. En pasos posteriores, el componente catalíticamente activo es

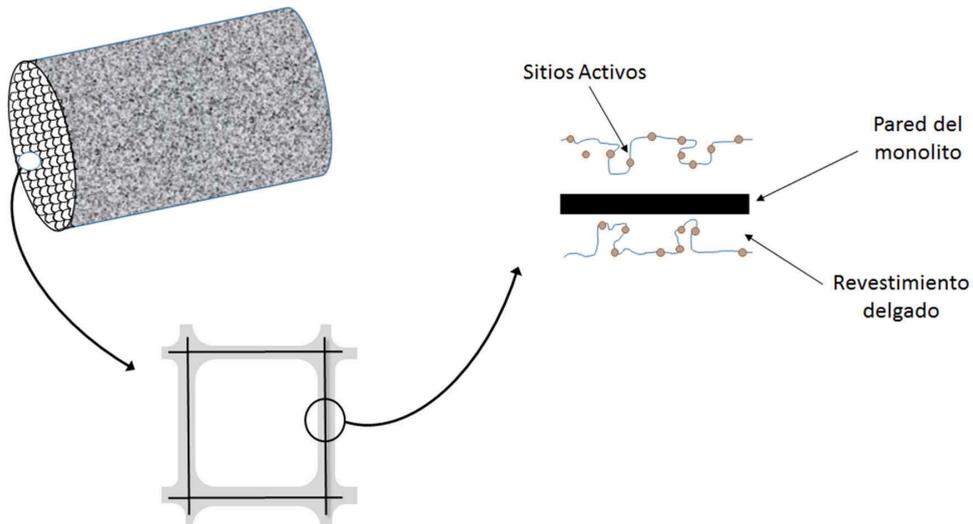


Figura 4. Representación esquemática de un catalizador monolítico tipo panal (Thevenin et al., 2003).

depositado sobre el soporte mediante los procedimientos convencionales para la preparación de catalizadores (impregnación, intercambio iónico, coprecipitación, etc.), la cristalización "in situ" de zeolitas u otros métodos (Williams, 2001; Tomašić y Jović, 2006; Morales-Torres et al., 2012). En la Figura 5 se presenta un diagrama con las diferentes rutas de preparación de catalizadores monolíticos extruidos.

Para ser utilizados como transportadores, los monolitos deben tener: (a) muy bajo coeficiente de expansión térmica (CET) ($\leq 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que le permita tener una elevada resistencia al choque térmico; (b) elevado punto de fusión, estabilidad térmica y propiedades mecánicas apropiadas que le permitan soportar las condiciones a las que va a ser sometido; (c) plasticidad adecuada para permitir su extrusión y conformación entre las estructuras rígidas de forma monolítica; (d) cierta rugosidad con porosidad apropiada para una aplicación efectiva del recubrimiento (DeLuca y Campbell, 1977; Nijhuis et al., 2001; Avila et al., 2005).

Monolitos de carbón en adsorción y catálisis

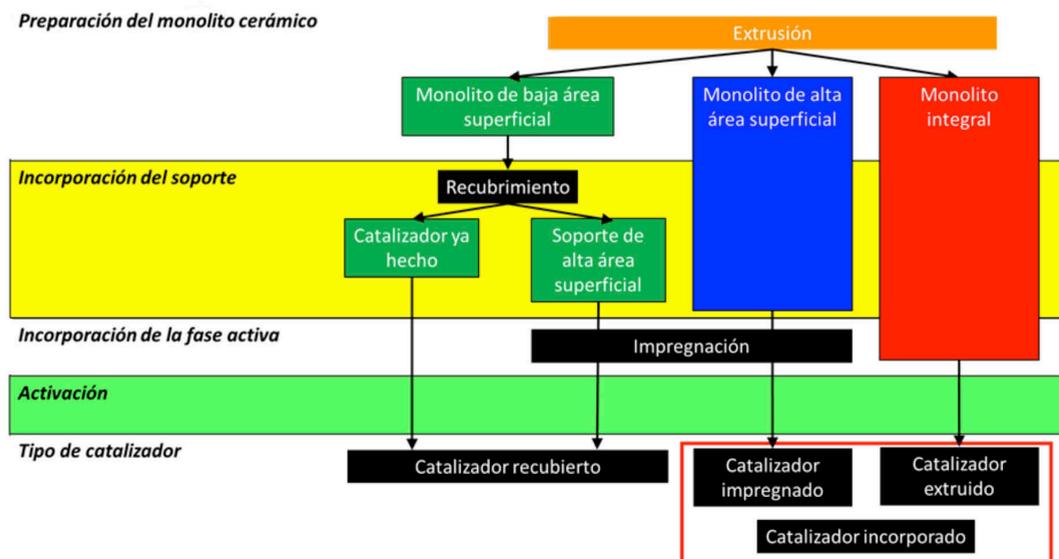


Figura 5. Diagrama de las diferentes rutas de preparación de catalizadores monolíticos extruidos (Avila et al., 2005).

4. Preparación de las estructuras monolíticas de carbón

4.1. Materiales carbonosos

El carbono es un elemento químico capaz de combinarse consigo mismo y con otros elementos para formar una gran variedad de compuestos; esta versatilidad química también da lugar a una rica diversidad de formas estructurales de carbono sólido, entre las que podemos encontrar: (i) formas cristalinas de carbono como diamante, grafito, fullerenos y carbinos; (ii) películas de carbono amorfo y películas de diamante; (iii) nanopartículas de carbono, incluyendo nanotubos de carbono; (iv) carbones desarrollados con

microestructuras más o menos desordenadas basada en la del grafito (McEnaney, 1999).

La versatilidad de los materiales carbonosos se debe a sus características texturales (alta área superficial, amplia distribución de tamaño de poro) y químicas, lo cual les permite interactuar con un amplio espectro de sustancias, al igual que combinarse con otros elementos (principalmente oxígeno) para formar una variedad de complejos superficiales, logrando obtener sitios en su superficie con características ácidas, básicas y óxido-reductoras (Leon y Leon y R. Radovic, 1991; Figueiredo et al., 1999). Su textura porosa es quizás su propiedad más relevante y conocida, ésta es producto de las capas de anillos aromáticos fusionados, las cuales se entrecruzan formando planos basales unidos por fuerzas de Van der Waals, donde se pueden producir sitios activos como dislocaciones, vacantes atómicas, enlaces no aromáticos y aristas, entre otro tipo de defectos de la superficie, que son altamente reactivos (Rodríguez-Reinoso y Molina-Sabio, 1998). Estas características influyen en la dispersión de la fase activa cuando son usados como soportes de catalizadores (Jüntgen, 1986).

Los materiales carbonosos son obtenidos de materias primas con un contenido en carbono elevado y preferiblemente bajos contenidos de materia mineral. En este grupo de sustancias se encuentran los carbonizados, carbones activados, negros de humo, grafitos, fibras de carbono y algunos composites o materiales compuestos. Son materias primas: el carbón, hidrocarburos, sustancias lignocelulósicas, precursores poliméricos con alto contenido de carbono u otro tipo de materiales asociados. Los materiales carbonosos comúnmente utilizados en catálisis incluyen a los carbones activados, fullerenos, nanotubos de carbón y más recientemente los aerogeles de carbono (de Lecea et al., 1990; Maldonado-Hódar et al., 2000; Bahome et al., 2005, 2007; Tavasoli et al., 2008).

En la actualidad los materiales carbonosos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas. Estos materiales se emplean como adsorbentes (Ono et al., 1998; Lozano-Castelló et al., 2002b; Moreno-Castilla, 2004; Johnson y Cole, 2008; D'Alessandro et al., 2010; Rivera-Utrilla et al., 2011), electrodos (Saliger et al., 1998; Frackowiak y Béguin, 2001; Ruiz et al., 2009; Weiss et al., 2012), materiales compuestos (Stankovich et al., 2006; Wong et al., 2013), fibras (Li et al., 2007; Yu et al., 2013), nanotubos (Frackowiak y Béguin, 2001; Amadou et al., 2006; Bryning et al., 2007; Abbaslou et al., 2010), catalizadores y/o soportes catalíticos (Rodríguez-Reinoso, 1998; Moreno-Castilla and Maldonado-Hódar, 2005; Keyser and Prinsloo, 2007; Smirnova et al., 2009), entre otros.

El empleo de materiales carbonosos en catálisis heterogénea ayuda a mejorar la velocidad y control de la selectividad de muchas reacciones químicas y su uso se ha incrementado durante los últimos años debido al mejor conocimiento de sus características fisicoquímicas (Jüntgen, 1986; Rodríguez-Reinoso, 1998; Inagaki et al., 2004; Kung and Kung, 2004; Yang et al., 2013). Los materiales carbonosos satisfacen muchos de los requerimientos deseados para un soporte adecuado: carácter inerte, estabilidad (especialmente en la ausencia oxígeno molecular), resistencia mecánica, área superficial elevada y porosidad óptima (Rodríguez-Reinoso, 1998; Maldonado-Hódar et al., 2000). En la actualidad, los carbones activados son soportes de catalizadores comerciales, especialmente para metales preciosos, los cuales se emplean en la síntesis de productos químicos de alto valor añadido (Radovic and Rodríguez-Reinoso, 1997; Rodríguez-Reinoso, 1998).

El proceso catalítico puede describirse en cinco etapas:

- 1) Difusión de los reactivos sobre el catalizador.
- 2) Adsorción de los reactivos sobre el catalizador.

- 3) Interacción en superficie de los reactivos adsorbidos.
- 4) Desorción de los productos de la superficie del catalizador.
- 5) Difusión de los productos desde la superficie al medio que rodea al catalizador.

Las etapas 1 y 5 corresponden a procesos físicos de transferencia de materia, para lo cual se requiere de una porosidad de dimensiones adecuadas que permita la entrada de los reactivos y la salida de los productos. Además, dependiendo de la reacción, la forma de la porosidad puede ejercer un efecto de selección en el tipo de productos a formarse (Bao et al., 2008). Las etapas 2, 3 y 4 corresponden a fenómenos químicos donde ocurre la reacción propiamente dicha.

La selección del soporte se basa en una serie de características como inactividad (baja reactividad), estabilidad bajo condiciones de reacción y regeneración, propiedades mecánicas adecuadas, forma física apropiada para el reactor a utilizar, área superficial, porosidad y naturaleza química (Neimark et al., 1981; Rodríguez-Reinoso, 1998). De todos los posibles soportes a utilizar, solo la alúmina, la sílica y los materiales carbonosos cumplen con las características descritas de forma óptima y son los más empleados para soportar catalizadores industriales (Jüntgen, 1986; Rodríguez-Reinoso, 1998).

4.2. Monolitos recubiertos de carbón

En la bibliografía se recogen tres métodos diferentes para la preparación de monolitos recubiertos de carbón.

En el primer método, conocido como método de fusión, se aplica un precursor carbonoso fundido, brea o alquitrán, a una estructura monolítica cerámica y posteriormente la estructura

recubierta se calienta para fundir el precursor y lograr la penetración de éste en los poros del monolito. Finalmente el monolito es carbonizado en atmósfera inerte a temperaturas entre 1073 y 1273 K. En el segundo método la estructura cerámica es recubierta, por inmersión, con una solución de un precursor polimérico. Una vez que el monolito está completamente mojado, se retira el exceso de solución y se permite la solidificación y el curado del polímero. Finalmente, el monolito es carbonizado en atmósfera inerte a temperaturas entre 823 y 1273 K. El tercer método utiliza la deposición química de vapores (CVD) de hidrocarburos sobre un monolito recubierto con alúmina, para lo cual dicho monolito recubierto es calentado en un horno a temperaturas entre 873 y 973 K, en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, el flujo de gas es cambiado a un flujo de ciclohexano, de tal forma que éste se descompone y el carbono se deposita sobre el revestimiento de alúmina de la estructura monolítica.

En los dos primeros métodos el recubrimiento está anclado a la estructura por la penetración del precursor de carbono en la red porosa de la estructura monolítica, de tal manera que se forma un revestimiento continuo. Para todos los métodos de recubrimiento, los precursores carbonosos presentan un alto rendimiento a carbono tras la carbonización, lo cual evita la realización de numerosos ciclos de recubrimiento/carbonización a fin de obtener un espesor de revestimiento apropiado.

Los métodos de recubrimiento difieren marcadamente entre sí. El método de recubrimiento por inmersión asegura el contacto completo del precursor de carbono y la estructura cerámica, mientras que en el método de fusión el precursor de carbono primero tiene que fundirse antes de que pueda ser distribuido por la superficie de la estructura. El método de fusión tiene la ventaja de sólo necesitar un paso para producir un revestimiento de carbono, mientras que el recubrimiento

por inmersión utiliza varios pasos, por lo que requiere un tiempo de procesamiento más largo. El método CVD requiere un soporte de alta área superficial como material de partida, debido a que el carbono formado no muestra ninguna porosidad por sí mismo. Además, la reactividad del hidrocarburo utilizado y la cinética de la deposición de carbono pueden causar diferencias en el grado de cobertura del material de soporte en la dirección longitudinal de los canales.

4.3. Monolitos integrales de carbón

Las estructuras monolíticas integrales son producidas exclusivamente por extrusión, en un proceso similar al utilizado para la obtención de las estructuras cerámicas. La mezcla de extrusión usualmente está compuesta por un material carbonoso (carbón activado, grafito, etc.) o un precursor (resina fenólica); un aglutinante (resina fenólica, hidroxicelulosa o alcohol poli-furfurílico), y coadyuvantes de extrusión/plastificantes tales como agua u otros polímeros. El proceso de preparación de los monolitos integrales incluye el mezclado de los componentes, la extrusión de la mezcla precursora, el secado/solidificación de la estructura extruida y la carbonización del monolito.

4.4. Monolitos nanoestructurados de carbono

Los aerogeles de carbono son materiales nanoestructurados obtenidos de la carbonización de aerogeles orgánicos, sintetizados mediante policondensación sol-gel de monómeros y secados en condiciones supercríticas (Pierre y Pajonk, 2002). La primera síntesis de estos materiales fue realizada por Pekala y colaboradores a partir de resorcinol y formaldehído (Pekala, 1989; Pekala et al., 1992), utilizando dióxido de carbono para el secado en condiciones supercríticas

y pirolizando los aerogeles orgánicos a 1323 K en atmósfera inerte. El proceso sol-gel permite regular las características texturales del material sintetizado mediante la modificación de las condiciones de reacción, obteniéndose sólidos versátiles, con porosidad controlada y bien desarrollada, y de formas diversas (monolitos, esferas, polvos, películas delgadas, entre otras). Los aerogeles de carbono se emplean principalmente como electrodos de condensadores de doble capa eléctrica (Pekala et al., 1998; Frackowiak y Béguin, 2001) y electrodos para celdas de combustibles (Petričević et al., 2001; Marie et al., 2004; Smirnova et al., 2005), pero dadas sus características pueden tener una aplicación potencial en la catálisis heterogénea como soporte o catalizador por sí mismo (Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005), o como soportes con modificaciones en su química superficial para mejorar los sitios de anclaje de la fase activa (Machado et al., 2012; Maldonado-Hódar, 2012).

Los aerogeles de carbono están formados por una red de partículas primarias, generalmente con forma de esferas, con tamaño entre 3 y 25 nm, interconectadas por fuerzas de van der Waals; la textura intraparticular se asocia con la microporosidad y la interparticular con la meso y macroporosidad (Hanzawa et al., 1998, 2002), características que se pueden controlar durante el proceso de síntesis. La preparación de monolitos de aerogeles de carbono se divide en tres etapas principales, la primera es la síntesis del gel orgánico, la segunda es su secado y la tercera es la carbonización del aerogel seco para la obtención del aerogel de carbono. La preparación del gel orgánico involucra la polimerización sol-gel de monómeros orgánicos multifuncionales, generalmente un compuesto fenólico y un aldehído, en presencia de un catalizador básico. En condiciones alcalinas, los monómeros reaccionan formando derivados hidroximetílicos del compuesto fenólico, los cuales se condensan formando puentes metileno o metileno-éter,

obteniéndose agregados de dimensiones nanométricas en solución, cuyo tamaño depende de la concentración de catalizador en la mezcla de precursores (Pekala et al., 1992; Pekala y Fricke, 2001).

Los reactivos más usados para la preparación de los aerogeles de carbono son el 1,3-dihidroxibenceno (Resorcinol (R)) y el metanal (formaldehído (F)) en disolución acuosa (Hanzawa et al., 1996; Saliger et al., 1997; Al-Muhtaseb y Ritter, 2003). También se han usado cresol (Li y Guo, 2000; Li et al., 2002; Zhu et al., 2006), pirocatecol (Moreno-Castilla et al., 2011), floroglucinol (Jirglova et al., 2009) o melamina (Nguyen y Dao, 1998; Zhang et al., 2003) en sustitución del resorcinol, obteniéndose aerogeles de carbono con propiedades similares a los de resorcinol-formaldehído. Igualmente, se han preparado aerogeles de carbono a partir de geles obtenidos por mezclas de resorcinol y furfural, utilizando disolventes alcohólicos a temperatura ambiente (Lee et al., 2000; Albert et al., 2001; Wu y Fu, 2006; Tian et al., 2011), lo cual tiene como ventaja un ahorro en el tiempo de secado, pero como desventaja la formación de cadenas poliméricas lineales con bajo grado de entrecruzamiento, lo que deriva en el colapso de la porosidad durante el proceso de secado (Albert et al., 2001). La relación molar R/F= 1/2 es la más empleada, ya que con ella se obtienen las mejores características texturales (Pekala, 1989); la relación molar R/F= 1/1 produce geles más densos pero con menor contenido de microporos, en tanto que para la relación R/F= 1/3 se produce un incremento en el volumen de microporos (Maldonado-Hódar et al., 1999).

Otro factor importante para la síntesis de los aerogeles orgánicos es el catalizador de polimerización (C). La mayoría de aerogeles son obtenidos por catálisis básica usando principalmente carbonatos alcalinos (Pekala et al., 1990, 1992; Hanzawa et al., 1996; Al-Muhtaseb y Ritter, 2003; Yamashita et al., 2003), aunque también se han empleado

como catalizadores carbonatos alcalinotérreos (Job et al., 2008), bicarbonatos (Fairén-Jiménez et al., 2006), hidróxidos (Job et al., 2008) y los ácidos oxálico (Fairén-Jiménez et al., 2006; Moreno-Castilla et al., 2011), bórico (Moreno-Castilla et al., 2011), p-toluensulfónico (Fairén-Jiménez et al., 2006), acético (Brandt et al., 2003; Tian et al., 2011), nítrico (Merzbacher et al., 2001) y perclórico disuelto en acetona (Barbieri et al., 2001).

La función del catalizador básico, para el caso de la polimerización del resorcinol con el formaldehído, es facilitar la eliminación de un hidrógeno de las posiciones 2 o 4 del anillo para la siguiente adición del formaldehído, tal como se muestra en el mecanismo propuesto en la Figura 6. El uso de carbonatos a relaciones molares R/C bajas, donde hay mayor concentración de catalizador, produce partículas primarias pequeñas interconectadas entre sí, formando un gel denso, de aspecto fibroso; en tanto que a relaciones molares R/C altas, las partículas formadas son de mayor tamaño y se encuentran conectadas por cuellos estrechos (Tamon, 1997; Shen et al., 2005). El carbonato de sodio (Na_2CO_3) utilizado en la síntesis original propuesta por Pekala (Pekala, 1989), es el más utilizado según la bibliografía con una relación molar R/C entre 50 y 300 (Al-Muhtaseb and Ritter, 2003; Fairén-Jiménez et al., 2006), aunque se han encontrado trabajos con relaciones hasta de 1500 (Petričević et al., 1998; Horikawa et al., 2004a).

Las características texturales del aerogel resultante también se ven afectadas por el catión que acompaña al ion carbonato. Morales-Torres y colaboradores (Morales-Torres et al., 2010b) encontraron que con el aumento del tamaño del catión se incrementa el tiempo de gelificación y se producen aerogeles con poros más anchos y volúmenes de poro más grandes, al igual que se mejoran las propiedades mecánicas de éstos. Fairén-Jiménez y colaboradores (Fairén-Jiménez et

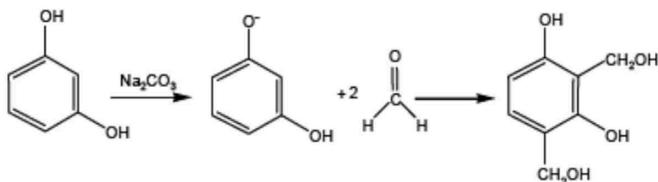
al., 2006) indicaron que el uso de cationes sodio produce geles más densos, con volúmenes de poro menores y anchuras de poro más estrechas a los obtenidos cuando el catión utilizado es potasio. Job y colaboradores (Job et al., 2008) no indican influencia del tamaño del catión en la textura porosa del aerogel, pero si grandes diferencias entre los geles preparados con los cationes M^+ o M^{2+} , debido a que la concentración del ion carbonato se duplica para los cationes M^{2+} .

El disolvente más empleado en la preparación de los aerogeles orgánicos es el agua (W), pero también se encuentra el uso de disolventes orgánicos como acetona, metanol, etanol, etc. (Lin and Ritter, 1997; Jirglova et al., 2009). La polimerización se lleva a cabo de forma más rápida en agua, sin embargo, para el secado se requiere intercambiar este disolvente por otro con menor tensión superficial, adicionando un paso más en el proceso de preparación del aerogel.

El pH inicial de la disolución de los precursores afecta de forma apreciable al proceso de polimerización y a las características texturales de los aerogeles. Para la síntesis de xerogeles (aquellos secados por evaporación del disolvente) a partir de resorcinol y formaldehído, Lin y Ritter (Lin and Ritter, 1997) encontraron que a valores de pH superiores a 7 no hay desarrollo del área superficial o volumen de poro, en tanto que a medida que disminuye el pH, el área superficial y el volumen de poro aumentan, lo cual se debe al incremento de la velocidad de reacción causada por la catálisis ácida, lo que produce una estructura altamente entrecruzada. El intervalo de pH más utilizado para la preparación de los geles orgánicos está comprendido entre 5,4 y 7,6 (Pierre y Pajonk, 2002; Zanto et al., 2002).

En el proceso de gelación se produce la polimerización de los precursores y la formación de la estructura de los aerogeles por el entrecruzamiento de los agregados, dando lugar a la porosidad del gel. Durante este proceso la temperatura

1. Reacción de adición



2. Reacción de condensación

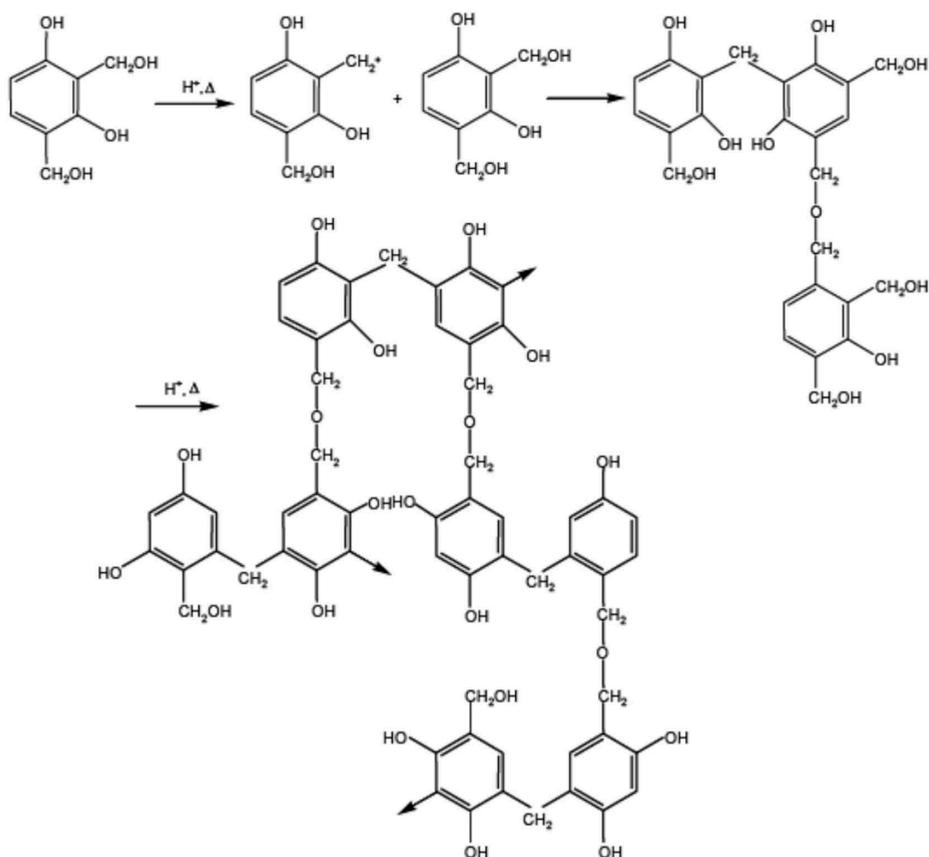


Figura 6. Mecanismo de la reacción de polimerización sol-gel de resorcinol con formaldehído (Lin y Ritter, 1997).

juega un papel significativo en la velocidad de formación del gel, por lo cual la mezcla se somete a un programa de temperatura adecuado: generalmente un día a 298 K, uno a 323 K y cinco a 353 K (Fairén Jiménez et al., 2006). La gelación de la mezcla suele darse durante el segundo día si el pH es mayor que 7 y en cuestión de horas si es menor de 6,8 (Lin y Ritter, 1997). De igual forma, el tiempo de gelación se reduce con un aumento de la relación R/F, un aumento de las concentraciones de los reactivos o con el aumento de la temperatura (Tamon y Ishizaka, 1998, 2000). El curado se lleva a cabo al introducir los geles formados en disoluciones con bajas concentraciones de ácido para aumentar la densidad de entrecruzamiento, produciendo una ligera disminución del área superficial, así como, una mejora de las propiedades mecánicas y aumento de la capacidad eléctrica del aerogel carbonoso (Reynolds et al., 1995).

El secado del gel orgánico puede realizarse de tres formas: secado subcrítico, secado en frío y secado supercrítico.

Secado subcrítico

El secado en condiciones subcríticas es un procedimiento convencional realizado a 373 K y, por tanto, el más sencillo y económico. Este proceso favorece la eliminación del disolvente del interior de la estructura del gel orgánico por un proceso de evaporación. Sin embargo, debido a la alta tensión superficial que presenta el disolvente en la interfase líquido-vapor, puede producirse el colapso de la estructura porosa, conduciendo a la formación de los denominados xerogeles (Pierre y Pajonk, 2002; Horikawa et al., 2004b; Maldonado-Hódar, 2004; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005). Este efecto puede disminuirse en gran medida si se trabajan a relaciones R/C altas.

Secado en frío

Este método también denominado liofilización, consiste en la congelación del disolvente que se encuentra al interior del gel y su posterior eliminación mediante sublimación; aunque durante este proceso no se espera la formación de una interfase líquido-vapor, si se presenta una ligera reducción en el tamaño del gel. Los materiales obtenidos por esta vía se denominan criogeles (Pierre y Pajonk, 2002; Horikawa et al., 2004b; Maldonado-Hódar, 2004; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005), los cuales presentan un carácter mayoritariamente mesoporoso. Para efectuar este procedimiento es necesario utilizar un disolvente que no sufra cambios importantes en su densidad cuando cambia al estado sólido.

Secado supercrítico

El secado en condiciones supercríticas se desarrolla en tres etapas: la primera consiste en el intercambio del disolvente usado en la síntesis por acetona, la segunda, es el intercambio de la acetona por CO₂ líquido y la tercera, es la eliminación del disolvente en condiciones supercríticas (para el CO₂ 11 MPa y 308 K), con el fin de evitar el colapso de la estructura porosa, obteniendo materiales denominados aerogeles (Pierre y Pajonk, 2002; Horikawa et al., 2004b; Maldonado-Hódar, 2004; Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005).

La carbonización de los aerogeles orgánicos se realiza en atmósfera inerte (nitrógeno, helio o argón) entre 873 y 1373 K, a una velocidad de calentamiento entre 0,5 y 2 K/min, para evitar el colapso de la estructura porosa por una eliminación muy rápida de gases producidos durante la pirolisis. Este proceso causa una pérdida de masa de aproximadamente el 50 %, acompañada de un incremento en la cantidad de micro y mesoporos, obteniéndose un material con alta área

superficial denominado aerogel de carbono (AGC) (Lin y Ritter, 2000; Morales-Torres et al., 2010b).

5. Aplicaciones de los monolitos de carbono en adsorción y catálisis

Actualmente, los materiales carbonosos tienen una participación modesta en los procesos catalíticos industriales y su potencial no ha sido explotado. Durante la última década los nanomateriales de carbono emergentes han recibido mucha atención, pero sus aplicaciones en catálisis son todavía muy limitadas. En adición a su elevado costo y falta de disponibilidad a gran escala, algunos aspectos fundamentales relacionados con el área superficial, la química superficial y la estructura deben abordarse para allanar el camino para sus aplicaciones a gran escala. En general, los soportes de carbono son atractivos para la catálisis heterogénea debido a que la superficie de carbono es más inerte que en los soportes comunes de óxido. Los materiales de carbono ofrecen una flexibilidad sin precedentes en la adaptación de sus propiedades (físicas y químicas) a las necesidades específicas, ilustrando así la amplia gama de aplicaciones potenciales. También son excelentes anfitriones para las nanopartículas metálicas, los materiales híbridos sirven como catalizadores multifuncionales en muchas reacciones de transformación de la biomasa. Los factores para mejorar la actividad del catalizador se pueden vincular a las propiedades físicas (alta área superficial, estructura porosa) y a las propiedades químicas (grupos oxigenados, grupos ácido sulfónico) de los materiales carbonosos (Lam y Luong, 2014). En la Tabla 4 se presentan las aplicaciones de los monolitos de carbón en adsorción y en la Tabla 5 las aplicaciones de los monolitos de carbón en catálisis.

Monolitos de carbón en adsorción y catálisis

Tipo	Componentes	Condiciones	Monolito	Referencia
G	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄	313 – 343 K 0.1 MPa	Integral	(Tennison, 1998; Lozano- Castelló et al., 2002a)
G	Butano, tolueno, isopropanol, formaldehido, acetaldehido	n. r.	Recubierto	(Gadkaree, 1998)
G	1,2 -Diclorobenceno	298 – 393 K 0.1 MPa	Integral	(Yates et al., 2000)
G	Butano, formaldehido, tolueno, SO ₂	293 K 0.1 MPa	Recubierto	(Valdés-Solís et al., 2004)
G	Butano, tolueno, metiletilcetona, isopropanol	n. r.	Integral	(Yu et al., 2002)

Tabla 4. *Aplicaciones de los monolitos de carbono en adsorción.*

Tipo	Reacción	Condiciones	Monolito	Referencia
G/L	Oxidación selectiva de ciclohexanol a ácido adípico catalizada con Pt.	413 K 5.0 MPa	Recubierto	(Kapteijn et al., 1999)
G/L	Hidrogenación selectiva de cinmaldehído a alcohol cinamílico catalizada con Pt/Ir.	303 K 5 MPa	Recubierto	(Vergunst et al., 2001b)
G/L	Hidrogenación selectiva de metil-ésteres de ácidos grasos catalizada por Pd.	373 K 2.0 MPa	Recubierto	(Smidovnik et al., 1994)
G/L	Hidrogenación de D-glucosa a D-sorbitol catalizada por Ru.	373 – 403 K 4.0 MPa	Recubierto	(Aho et al., 2015)
L	Acilación catalizada por Lipasa de n-butanol con acetato de vinilo.	283 – 323 K 0.1 MPa	Recubierto / CVD	
G	Reducción selectiva $6NO + 4NH_3 \xrightarrow{Mn/CF_2/C} 5N_2 + 6H_2O$ $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5/C} 2SO_3$	353 – 473 K 0.1 MPa	Integral	(Trawczyński y Kułazyński, 1995) (Kułazyński et al., 1995)
G	Combustión de xilenos a baja temperatura catalizada por Pd/Pt	393 – 453 K 0.1 MPa	Recubierto	(Pérez-Cadenas et al., 2006; Morales-Torres et al., 2010a)

Tabla 5. Aplicaciones de los monolitos de carbono en catálisis.

6. Bibliografía

- Abbaslou, R. M. M.; Soltan, J.; Dalai, A. K. Effects of nanotubes pore size on the catalytic performances of iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *379* (1-2), 129–134.
- Aho, A.; Roggan, S.; Simakova, O. A.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium. *Catal. Today* **2015**, *241*, 195–199.
- Albert, D. F.; Andrews, G. R.; Mendenhall, R. S.; Bruno, J. W. Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic–furfural aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *296* (1-2), 1-9.
- Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (2), 101-114.
- Amadou, J.; Begin, D.; Nguyen, P.; Tessonier, J. P.; Dintzer, T.; Vanhaecke, E.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Synthesis of a carbon nanotube monolith with controlled macroscopic shape. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2587–2589.
- Avila, P.; Montes, M.; Miró, E. E. Monolithic reactors for environmental applications. *Chem. Eng. J.* **2005**, *109* (1-3), 11-36.
- Bahome, M. C.; Jewell, L. L.; Hildebrandt, D.; Glasser, D.; Coville, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *287* (1), 60-67.
- Bahome, M. C.; Jewell, L. L.; Padayachy, K.; Hildebrandt, D.; Glasser, D.; Datsy, A. K.; Coville, N. J. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer–Tröpsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *328* (2), 243-251.
- Bao, J.; He, J.; Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and

- shape selectivity in a consecutive reaction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47 (2), 353-356.
- Barbieri, O.; Ehrburger-Dolle, F.; Rieker, T. P.; Pajonk, G. M.; Pinto, N.; Venkateswara Rao, a. Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, 285 (1-3), 109-115.
- Blanco, J.; Avila García, P.; Álvarez, E.; Bahamonde Santos, A. M.; Yates, M.; Blas, J. M. R.; Knapp, C. W. Diseño de monolitos cerámicos de porosidad controlada. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 1997, pp 195-197.
- Brandt, R.; Petricevic, R.; Pröbstle, H.; Fricke, J. Acetic acid catalyzed carbon aerogels. *J. Porous Mater.* **2003**, 171-178.
- Bryning, M. B.; Milkie, D. E.; Islam, M. F.; Hough, L. A.; Kikkawa, J. M.; Yodh, A. G. Carbon Nanotube Aerogels. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (5), 661-664.
- Centi, G.; Quadrelli, E. A.; Perathoner, S. Catalysis for CO₂ Conversion: A Key Technology for Rapid Introduction of Renewable Energy in the Value Chain of Chemical Industries. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (6), 1711.
- Cybulski, A.; Moulijn, J. A. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Rev.* **1994**, 36 (2), 179-270.
- D'Alessandro, D. M. M.; Smit, B.; Long, J. R. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49 (35), 6058-6082.
- DeLuca, J. P.; Campbell, L. E. Advanced Materials in Catalysis. En *Advanced Materials in Catalysis*; Elsevier, 1977; pp 293-324.
- Dlugokencky, E.; Tans, P. (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends).
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size

- and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, 295 (5554), 469–472.
- Fairén-Jiménez, D.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon* **2006**, 44 (11), 2301–2307.
- Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, 37, 1379–1389.
- Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **2001**, 39 (6), 937–950.
- Gadkaree, K. P. Carbon honeycomb structures for adsorption applications. *Carbon* **1998**, 36 (7-8), 981–989.
- Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Pekala, R. W.; Dresselhaus, M. S. Activated Carbon Aerogels. *Langmuir* **1996**, 12 (26), 6167–6169.
- Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Yoshizawa, N.; Pekala, R. W.; Dresselhaus, M. S. The Pore Structure Determination of Carbon Aerogels. *Adsorption* **1998**, 4, 187–195.
- Hanzawa, Y.; Hatori, H.; Yoshizawa, N.; Yamada, Y. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment. *Carbon* **2002**, 40 (4), 575–581.
- Hardie, S. M. L.; Garnett, M. H.; Fallick, A. E.; Rowland, A. P.; Ostle, N. J. Carbon dioxide capture using a zeolite molecular sieve sampling system for isotopic studies (¹³C and ¹⁴C) of respiration. *Radiocarbon* **2005**, 47 (3), 441–451.
- Heck, R. M.; Gulati, S.; Farrauto, R. J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chem. Eng. J.* **2001**, 82 (1-3), 149–156.

- Horikawa, T.; Hayashi, J. J.; Muroyama, K. Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel. *Carbon* **2004a**, 42 (8-9), 1625-1633.
- Horikawa, T.; Hayashi, J.; Muroyama, K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin. *Carbon* **2004b**, 42 (1), 169-175.
- Inagaki, M.; Kaneko, K.; Nishizawa, T. Nanocarbons–recent research in Japan. *Carbon* **2004**, 42 (8-9), 1401–1417.
- Jirglova, H.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J. Synthesis and Properties of Phloroglucinol-Phenol-Formaldehyde Carbon Aerogels and Xerogels. *Langmuir* **2009**, 25, 2461-2466.
- Job, N.; Gommès, C. J.; Pirard, R.; Pirard, J. P. Effect of the counter-ion of the basification agent on the pore texture of organic and carbon xerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, 354 (40-41), 4698-4701.
- Johnson, J. K.; Cole, M. W. Hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes. En *Adsorption by Carbons*; Elsevier Ltd., 2008; pp 369-401.
- Jüntgen, H. Activated carbon as catalyst support: A review of new research results. *Fuel* **1986**, 65 (10), 1436–1446.
- Kapteijn, F.; Heiszwolf, J. J.; Nijhuis, T. A.; Moulijn, J. A. Monoliths in multiphase catalytic processes - Aspects and prospects. *Cattech* **1999**, 3 (1), 24-41.
- Kułażyński, M.; Trawczyński, J.; Radomyski, B. *Coal Science, Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science*; Coal Science and Technology; Elsevier, 1995; Vol. 24.
- Kung, H. H.; Kung, M. C. Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis. *Catal. Today* **2004**, 97 (4), 219-224.

- Lam, E.; Luong, J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* **2014**, *4* (10), 3393-3410.
- Lecea, C. S.-M. de; Linares-Solano, A.; Vannice, M. A. Carbon black and activated carbon as supports in catalysts prepared from $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ clusters. *Carbon* **1990**, *28* (4), 467-476.
- Lee, K.-N.; Lee, H.-J.; Kim, J.-H. Synthesis of phenolic/furfural gel microspheres in supercritical CO_2 . *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17* (1), 73-80.
- Leon y Leon, C. A.; R. Radovic, L. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. En *Chemistry and physics of Carbon Vol 24*; Thrower, P. A. T., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1991; p 50.
- Li, D.; Wang, H.; He, F.; Wang, X. Structure and properties of T300 and T700 carbon fibers. *Carbon* **2007**, *45* (6), 1379.
- Li, W.; Guo, S. Preparation of low-density carbon aerogels from a cresol/formaldehyde mixture. *Carbon* **2000**, *38* (10), 1520-1523.
- Li, W.-C.; Lu, A.-H.; Guo, S.-C. Control of Mesoporous Structure of Aerogels Derived from Cresol-Formaldehyde. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *254* (1), 153-157.
- Lin, C.; Ritter, J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon* **1997**, *35* (9), 1271-1278.
- Lin, C.; Ritter, J. A. Carbonization and activation of sol - gel derived carbon xerogels. *Carbon* **2000**, *38* (6), 849-861.
- Liu, C.; Fan, Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science (80-.).* **1999**, *286* (Nov), 1127-1129.
- Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. ; Lozano-Castello, D. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder. *Carbon* **2002a**, *40* (15), 2817-2825.

- Lozano-Castelló, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. .; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel* **2002b**, *81* (14), 1777-1803.
- Machado, B. F.; Morales-Torres, S.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Silva, A. M. T.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L. Preparation of carbon aerogel supported platinum catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *425-426*, 161-169.
- Maldonado-Hódar, F. J. Platinum supported on carbon aerogels as catalysts for the n-hexane aromatization. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 89-94.
- Maldonado-Hódar, F. J.; Ferro-García, M. A.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* **1999**, *37* (8), 1199-1205.
- Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Ferro-García, M. A. Metal-carbon aerogels as catalysts and catalyst supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 1007-1012.
- Maldonado-Hódar, F. Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69* (1-2), 119-125.
- Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.; Chainet, E. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. *J. Non. Cryst. Solids* **2004**, *350*, 88-96.
- McEnaney, B. Structure and Bonding in Carbon Materials. En *Carbon Materials for Advanced Technologies*; Elsevier, 1999; pp 1-33.

- Merzbacher, C. I.; Meier, S. R.; Pierce, J. R.; Korwin, M. L. Carbon aerogels as broadband non-reflective materials. **2001**, *285*, 210-215.
- Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments. *J. Hazard. Mater.* **2010a**, *183* (1-3), 814-822.
- Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. Textural and mechanical characteristics of carbon aerogels synthesized by polymerization of resorcinol and formaldehyde using alkali carbonates as basification agents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010b**, *12* (35), 10365-10372.
- Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 24-29.
- Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2004**, *42* (1), 83-94.
- Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon* **2005**, *43* (3), 455-465.
- Moreno-Castilla, C.; Dawidziuk, M. B.; Carrasco-Marín, F.; Zapata-Benabithé, Z. Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from resorcinol and pyrocatechol using boric and oxalic acids as polymerization catalysts. *Carbon* **2011**, *49* (12), 3808-3819.
- Neimark, A. V.; Kheifets, L. I.; Fenelonov, V. B. Theory of preparation of supported catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20* (3), 439-450.

- Nguyen, M. H.; Dao, L. H. Effects of processing variable on melamine–formaldehyde aerogel formation. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 225 (0), 51-57.
- Nijhuis, T. A.; Beers, A. E. W.; Vergunst, T.; Hoek, I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. a. Preparation of monolithic catalysts. *Catal. Rev.* **2001**, 43 (4), 345–380.
- Ono, H.; Kawabe, M.; Nezuka, M.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Proceedings of the Fourth International Conference on Carbon Dioxide Utilization*; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier, 1998; Vol. 114.
- Parmesan, C.; Yohe, G. A globally coherent fingerprint of climate change impacts across natural systems. *Nature* **2003**, 421 (6918), 37-42.
- Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, 24 (9), 3221-3227.
- Pekala, R. W.; Fricke, J. Organic Aerogels. En *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Robert, W. C., Merton, C. F., Bernard, I., Edward, J. K., Subhash, M., Patrick, V., Eds.; Elsevier: Oxford, 2001; pp 6502-6506.
- Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; LeMay, J. D. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *J. Non. Cryst. Solids* **1990**, 125 (1-2), 67-75.
- Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; Kong, F. M.; Hulsey, S. S. Aerogels Derived from Multifunctional Organic Monomers. *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, 37 (1), 199-205.
- Pekala, R. W.; Farmer, J. C.; Alviso, C. T.; Tran, T. D.; Mayer, S. T.; Miller, J. M.; Dunn, B. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 225, 74-80.

- Pérez-Cadenas, A. F.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Pd and Pt catalysts supported on carbon-coated monoliths for low-temperature combustion of xylenes. *Carbon* **2006**, *44* (12), 24632468.
- Petit, R. J.; Raynaud, D.; Basile, I.; Chappellaz, J.; Ritz, C.; Delmotte, M.; Legrand, M.; Lorius, C.; Pe, L. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **1999**, *399* (6735), 429413.
- Petričević, R.; Reichenauer, G.; Bock, V.; Emmerling, A.; Fricke, J. Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *225*, 4145.
- Petričević, R.; Gloor, M.; Fricke, J. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon* **2001**, *39* (6), 857867.
- Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (11), 42434265.
- Radovic, L.; Rodriguez-Reinoso, F. Carbon materials in catalysis. En *Chemistry and physics of carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Taylor and Francis: New York, 1997; pp 243–362.
- Reynolds, G. A. M.; Fung, A. W. P.; Wang, Z. H.; Dresselhaus, M. S.; Pekala, R. W. The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* **1995**, *188* (1-2), 2733.
- Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Gómez-Serrano, V.; Alvarez, P. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Dias, J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *187* (1-3), 123.
- Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, *36* (3), 159175.

- Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76-77, 271-294.
- Rodríguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, 36 (3), 159-175.
- Rostrup-Nielsen, J. Fuels and energy for the future: the role of catalysis. *Catal. Rev.* **2004**, 46 (3-4), 247-270.
- Ruiz, V.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Ramos-Fernández, J. M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon* **2009**, 47 (1), 195-200.
- Saliger, R.; Bock, V.; Petricevic, R.; Tillotson, T.; Geis, S.; Fricke, J. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *J. Non. Cryst. Solids*, 1997, 221, 144-150.
- Saliger, R.; Fischer, U.; Herta, C.; Fricke, J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, 225, 81-85.
- Shen, J.; Hou, J.; Guo, Y.; Xue, H.; Wu, G.; Zhou, B. Microstructure Control of RF and Carbon Aerogels Prepared by Sol-Gel Process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, 36 (2), 131-136.
- Smidovnik, A.; Kobe, J.; Leskovsek, S.; Koloini, T. Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, 71 (5), 507-511.
- Smirnova, A.; Wender, T.; Goberman, D.; Hu, Y.-L.; Aindow, M.; Rhine, W.; Sammes, N. M. Modification of carbon aerogel supports for PEMFC catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34 (21), 8992-8997.
- Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Vasiliev, A.; Sammes, N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, 30 (2), 149-158.

- Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442* (7100), 282-286.
- Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724-781.
- Synthesis, F.; Davis, B. H. Loading of Cobalt on Carbon Nanofibers. **2007**, 45-73.
- Tamon, H. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon* **1997**, *35* (6), 791-796.
- Tamon, H.; Ishizaka, H. SAXS Study on Gelation Process in Preparation of Resorcinol-Formaldehyde Aerogel. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206* (2), 577-582.
- Tamon, H.; Ishizaka, H. Influence of Gelation Temperature and Catalysts on the Mesoporous Structure of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223* (2), 305-307.
- Tavasoli, A.; Abbaslou, R. M. M.; Trepanier, M.; Dalai, A. K. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *345* (2), 134-142.
- Tennison, S. R. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *173* (2), 289-311.
- Thevenin, P. O.; Menon, P. G.; Järås, S. G. Catalytic Total Oxidation of Methane. Part II. Catalytic Processes to Convert Methane: Partial or Total Oxidation. *CATTECH* **2003**, *7* (1), 10-22.
- Tian, H. Y.; Buckley, C. E.; Paskevicius, M.; Sheppard, D. A. Acetic acid catalysed carbon xerogels derived from resorcinol-furfural for hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (1), 671-679.

- Tomašić, V.; Jović, F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *311*, 112-121.
- Trawczyński, J.; Kułczyński, M. *Coal Science, Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science; Coal Science and Technology; Elsevier, 1995; Vol. 24.*
- Uppala, S. M.; Kållberg, P. W.; Simmons, A. J.; Andrae, U.; Bechtold, V. D. C.; Fiorino, M.; Gibson, J. K.; Haseler, J.; Hernandez, A.; Kelly, G. A.; et al. The ERA-40 re-analysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **2005**, *131* (612), 2961-3012.
- Valdés-Sofis, T.; Linders, M. J. G.; Kapteijn, F.; Marbán, G.; Fuertes, a. B. Adsorption and breakthrough performance of carbon-coated ceramic monoliths at low concentration of n-butane. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (13), 2791-2800.
- Vergunst, T.; Linders, M. J. G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. a. Carbon-Based Monolithic Structures. *Catal. Rev.* **2001a**, *43* (3), 291-314.
- Vergunst, T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. . Kinetics of cinnamaldehyde hydrogenation–concentration dependent selectivity. *Catal. Today* **2001b**, *66* (2-4), 381-387.
- Vitousek, P. M. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science* (80-.). **1997**, *277* (5325), 494-499.
- Vivo-Vilches, J. F.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F. J. Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups. *Carbon* **2014**, *68*, 520-530.
- Vukcevic, M.; Kalijadis, A.; Babic, B.; Lausevic, Z.; Lausevic, M. Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption. *J. Serbian Chem. Soc.* **2013**, *78* (10), 1617-1632.
- Weiss, N. O.; Zhou, H.; Liao, L.; Liu, Y.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. Graphene: an emerging electronic material. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (43), 5782-5825.

- Williams, J. L. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today* **2001**, 69 (1-4), 3-9.
- Wong, W. Y.; Daud, W. R. W.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. A. H.; Loh, K. S.; Majlan, E. H. Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 1-17.
- Wu, D.; Fu, R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96 (1-3), 115-120.
- Yamashita, J.; Ojima, T.; Shioya, M.; Hatori, H.; Yamada, Y. Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride). *Carbon* **2003**, 41 (2), 285-294.
- Yang, Z.; Nie, H.; Chen, X.; Chen, X.; Huang, S. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **2013**, 236, 238-249.
- Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martin, M. P. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 37 (1-2), 201-208.
- Yu, F. D.; Luo, L. A.; Grevillot, G. Adsorption isotherms of VOCs onto an activated carbon monolith: Experimental measurement and correlation with different models. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47 (3), 467-473.
- Yu, J.; Yu, B.; Li, Y. Electrochemical oxidation of catalytic grown carbon fiber in a direct carbon fuel cell using $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ -carbonate electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38 (36), 16615-16622.
- Zanto, E. J.; Al-Muhtaseb, S. a.; Ritter, J. a. Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (13), 3151-3162.
- Zhang, R.; Lu, Y.; Zhan, L.; Liang, X.; Wu, G.; Ling, L. Monolithic carbon aerogels from sol-gel polymerization

of phenolic resoles and methylolated melamine. *Carbon*. 2003, pp 16601663.

Zhu, Y.; Hu, H.; Li, W.-C.; Zhang, X. Cresol-formaldehyde based carbon aerogel as electrode material for electrochemical capacitor. *J. Power Sources* **2006**, 162 (1), 738742.

Zwinkels, M. F. M.; Järås, S. G.; Menon, P. G.; Griffin, T. A. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. *Catal. Rev.* **1993**, 35 (3), 319358.