



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 165 784**

⑫ Número de solicitud: 009902459

⑬ Int. Cl.⁷: C01B 31/08

C01B 31/10

C01B 31/12

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **10.11.1999**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2002**

Fecha de concesión: **12.03.2003**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2003**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.05.2003

⑲ Titular/es: **UNIVERSIDAD DE ALICANTE**
Ctra. San Vicente del Raspeig s/n OTRI
S. Vicente del Raspeig, Alicante, ES

⑳ Inventor/es: **Rodríguez Reinoso, Francisco;**
Molina Sabio, Miguel y
Almansa Carrascosa, Cristina

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento para la obtención de monolitos de carbón activado, monolitos obtenidos y su empleo.**

㉓ Resumen:

Procedimiento para la obtención de monolitos de carbón activado, monolitos obtenidos y su empleo. El procedimiento comprende la activación química de un material carbonoso tal como un material lignocelulósico o un carbón mineral, con una disolución de un agente activante químico, tal como dicloruro de zinc, ácido fosfórico o sus sales, o un álcali, y conformado por prensado de las partículas impregnadas antes de la carbonización. El producto obtenido, opcionalmente, se puede activar físicamente con un gas tal como dióxido de carbono, vapor de agua u oxígeno. Los monolitos así preparados tienen alta densidad, alta proporción de microporos, bajo volumen de espacio entre partículas y alta capacidad de retención de metano, resultan adecuados para el almacenamiento y suministro de gas natural/metano, y pueden ser utilizados como combustible en automóviles, así como en el almacenamiento en grandes depósitos para el suministro de gas ciudad, en procesos de purificación/separación de gases, y como soporte de catalizadores.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 165 784 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de monolitos de carbón activado, monolitos obtenidos y su empleo.

Campo de la invención

La invención se refiere a unos monolitos de carbón activado útiles para el almacenamiento de gas natural/metano y a un procedimiento para su obtención que comprende la activación química de un material carbonoso, en forma de gránulos, con un agente activante y prensado de las partículas impregnadas antes de la carbonización.

Antecedentes de la invención

El gas natural, compuesto fundamentalmente por metano, constituye una alternativa interesante respecto a otros combustibles domésticos o utilizados por la industria por presentar ventajas tanto económicas como medioambientales. Así, las reservas mundiales de gas natural son muy abundantes, y es un combustible muy limpio ya que no contiene azufre ni compuestos organosulfurados, y cuando se quema la emisión de NO_x y CO es mínima. Sin embargo, su utilización como combustible para automóviles es muy limitada, a pesar de ser menos contaminante que la gasolina y de su gran abundancia natural, debido a que su almacenamiento es problemático. Actualmente, en un vehículo se puede sustituir la gasolina por un recipiente con gas natural comprimido usando el mismo motor, pero presenta el inconveniente de que dichos recipientes se encuentran a una presión elevada (212.10⁵ Pa), lo que supone un riesgo en su utilización y transporte.

Existen tres posibilidades para almacenar el gas natural: el gas natural licuado (LNG), el gas natural comprimido (CNG) y el gas natural adsorbido (ANG).

El LNG se almacena a presión atmosférica y a -116°C. Esto resulta peligroso debido a que una elevación de la temperatura del recipiente provoca un aumento de la presión en el interior del mismo, lo que hace que continuamente haya que evacuar la sobrepresión. Además, el llenado del recipiente debe hacerlo un operario cualificado y entrenado especialmente en el manejo de líquidos criogénicos. Por último, el recipiente criogénico y los instrumentos de llenado requieren de una inversión elevada. La cantidad almacenada en estas condiciones es de 600 v/v de metano.

El CNG se almacena a temperatura ambiente y a una presión de 212.10⁵ Pa. Para ello se utilizan recipientes preparados para soportar esta presión tan elevada, y, además, para llenarlos se utilizan compresores con elevados consumos de energía eléctrica. En estas condiciones se pueden llegar a almacenar 220 v/v de metano.

Se ha propuesto la posibilidad de almacenar gas natural adsorbiéndolo en materiales porosos (ANG) a temperatura ambiente y a una presión de 34.10⁵ Pa, muy inferior a la del CNG, lo que supondría una reducción tanto del coste de los recipientes y del compresor como en el riesgo que conlleva el manejo de los mismos. Sin embargo, esta posibilidad resulta interesante si la cantidad almacenada fuese similar a la que se consigue en el caso del CNG (220 v/v).

Para alcanzar esta capacidad de almacena-

miento a 34.10⁵ Pa y temperatura ambiente, el material adsorbente debe ser predominantemente microporoso, y debe tener un espacio mínimo entre partículas que asegure una alta densidad. Adicionalmente el tamaño óptimo de los microporos debe ser 0,76 nm (correspondiente al espesor de dos moléculas de metano) al objeto de que, por una parte, la densidad de empaquetamiento del metano en los microporos sea elevada y, por otra parte, todo el metano adsorbido quede liberado al descender la presión del recipiente hasta presión atmosférica.

De los distintos adsorbentes propuestos, carbón activado (en sus diferentes formas), zeolitas, geles de óxidos inorgánicos, etc. el más prometedor es el carbón activado ya que presenta poros en forma de rendija, lo que permite una mayor densidad de empaquetamiento del metano en los microporos, y, además, es hidrófobo, evitando la competencia con la humedad por los sitios de adsorción. Por otra parte, el calor de adsorción es bajo por tratarse de un proceso de fisisorción, reduciéndose los cambios térmicos durante el llenado/vaciado del recipiente. El carbón activado, lógicamente, debe presentarse en forma de monolitos, para aumentar la densidad y maximizar el volumen de gas natural adsorbido por volumen de recipiente.

Hasta el momento, el volumen de almacenamiento de ANG descrito en la bibliografía no es muy elevado, y los carbones con mayor capacidad de adsorción de metano (V.C. Menon et al. *J. Pol. Mat.*, 5, 43-58, 1998), se han obtenido a partir del copolímero Saran, por lo que su precio es excesivamente alto para esta aplicación industrial.

Existe, pues, la necesidad de desarrollar unos monolitos útiles para adsorber gas natural/metano que superen la totalidad o parte de los problemas previamente mencionados.

Breve descripción de la invención

Ahora se ha desarrollado un procedimiento de obtención de monolitos de carbón activado basado en la activación química de unos materiales carbonosos de partida, en forma de gránulos o partículas de pequeño tamaño, que comprende, entre la etapa de impregnación con una disolución de un agente activante químico y la de carbonización, la realización de una etapa de conformado y prensado sin adición de ligante alguno. El procedimiento comprende, opcionalmente, la realización de una etapa de activación física sobre los monolitos obtenidos previamente.

Los monolitos obtenidos son consistentes, tienen bajo volumen de espacio entre partículas, alta densidad, alto volumen de microporos y elevada capacidad de retención de metano, por lo que son adecuados para el almacenamiento/suministro de gas natural/metano. Adicionalmente, los monolitos conformados en forma de panel de abeja o similar, son adecuados para la separación/purificación de gases y como soporte de catalizadores.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de metano a 25°C durante 3 ciclos utilizando un monolito de carbón activado proporcionado por esta invención [véase el Ejem-

plo 1].

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un procedimiento para la obtención de monolitos de carbón activado, en adelante, procedimiento de la invención, que comprende:

- a) impregnar un material carbonoso de partida, en forma de gránulos o partículas, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 3,0 mm, con una disolución acuosa de un agente activante químico seleccionado entre dicloruro de zinc, ácido fosfórico o sus sales, un álcali seleccionado entre los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, y sus mezclas;
- b) conformar el material carbonoso de partida impregnado con el agente activante químico procedente de la etapa a), en forma de monolito, por prensado a una presión comprendida entre 1.10^5 Pa y $3.000.10^5$ Pa y temperaturas comprendidas entre 25°C y 400°C;
- c) carbonizar el monolito prensado procedente de la etapa b), en atmósfera inerte, a una temperatura comprendida entre 400°C y 700°C; y
- d) lavar el monolito carbonizado procedente de la etapa c) para eliminar el agente químico que resta y secar el monolito carbonizado lavado.

Opcionalmente, el procedimiento de la invención comprende la realización de una etapa adicional de activación física del monolito de carbón activado previamente obtenido, con un gas, a temperatura elevada.

El material carbonoso de partida, es un material precursor de carbón activado y se selecciona del grupo formado por materiales lignocelulósicos, carbonos minerales y sus mezclas. Ejemplos representativos de materiales lignocelulósicos que pueden utilizarse en el procedimiento de la invención incluyen productos de la madera, por ejemplo, serrín, virutas de madera, etc.; cáscaras de frutos, por ejemplo, cáscaras de almendras, avellanas, cocos, nueces, etc.; huesos de frutas, por ejemplo, de aceitunas, melocotones, cerezas, etc. El material carbonoso de partida se utiliza en el procedimiento de la invención en forma de gránulos o partículas con un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 3,0 mm, que pueden obtenerse mediante técnicas de trituración, molturación o molienda y tamización convencionales.

El agente activante químico puede ser dicloruro de zinc, ácido fosfórico o sus sales, por ejemplo, fosfato amónico, o un álcali seleccionado entre los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido potásico. El material carbonoso de partida se impregna con una disolución acuosa del agente activante químico en una proporción de unos 2 litros de disolución del agente activante químico por kilogramo de material carbonoso de partida. La concentración varía dependiendo del agente

químico y en todos los casos la relación de impregnación, expresada como gramos de agente químico por gramo de material carbonoso de partida, está comprendida entre 0,1 y 4. La impregnación se realiza a una temperatura comprendida entre 40°C y 97°C, evitando la evaporación de la disolución, durante un periodo de tiempo variable dependiendo del agente activante químico. continuación, transcurrido ese tiempo, se aumenta la temperatura para provocar la evaporación total o parcial de la disolución de agente activante químico que no ha sido incorporada por el material carbonoso de partida. La concentración inicial de la disolución acuosa de agente activante químico es variable, de forma que la cantidad de agente activante químico que queda incorporada en el interior del material carbonoso granular de partida se encuentra comprendida entre 0,1 y 4,0 g de agente activante químico por gramo de material carbonoso de partida. Tras la impregnación se obtiene una masa de consistencia plástica que se seca entre 110 y 150°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 6 y 24 horas. Dicha masa de consistencia plástica es deformable con la presión, lo que permite una reducción del espacio entre partículas durante el prensado y, además, los alquitranes liberados durante la impregnación y prensado actúan uniéndose a las partículas, con lo que se puede obtener un monolito de carbón activado sin necesidad de adicionar un ligante.

El conformado por prensado de dicha masa de consistencia plástica, una vez seca, a alta presión [entre 1.10^5 Pa y $3.000.10^5$ Pa] y en caliente [entre 25°C y 400°C] rinde un monolito consistente y manipulable. Para ello, dicha masa de consistencia plástica se deposita sobre un molde con la forma deseada y se somete al prensado en las condiciones previamente mencionadas.

El monolito prensado se carboniza, en atmósfera inerte, por ejemplo, de nitrógeno o argón, a una temperatura comprendida entre 400°C y 700°C.

El monolito carbonizado se lava exhaustivamente para extraer la totalidad del agente activante químico, por ejemplo, con agua para extraer el ácido fosfórico o sus sales, o el hidróxido potásico, o con ácido clorhídrico diluido para extraer el dicloruro de zinc, y, posteriormente, con agua para eliminar el ácido clorhídrico. A continuación, el monolito carbonizado y lavado se seca a una temperatura comprendida entre 110°C y 150°C. El monolito resultante tiene las propiedades de un carbón activado con alta capacidad adsorbente y alta densidad.

Típicamente dicho monolito de carbón activado, obtenible por activación química, tiene las siguientes características:

- una densidad comprendida entre 0,5 g/cm³ y 1,0 g/cm³;
- un área superficial BET (determinado a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C) comprendida entre 500 y 2.300 m²/g;
- un volumen de microporos (determinado a partir de las isothermas de adsorción de

nitrógeno a -196°C aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich) comprendido entre 0,2 y 1,1 cm^3/g ,

- una capacidad de almacenamiento (determinada volumétricamente) de gas natural/metano comprendida entre 70 v/v y 140 v/v a 34.10^5 Pa y 25°C , y
- una capacidad de suministro (determinada mediante la diferencia entre la cantidad almacenada a 34.10^5 Pa y la cantidad almacenada a presión atmosférica) de gas natural/metano comprendida entre 65 v/v y 126 v/v cuando se disminuye la presión desde 34.10^5 Pa a 1.10^5 Pa y 25°C .

Los monolitos obtenidos por el procedimiento de la invención son adecuados para el almacenamiento/suministro de gas natural/metano, ya que reducen la presión de almacenamiento del ANG de 212.10^5 Pa a 34.10^5 Pa.

Opcionalmente, el monolito obtenido puede ser sometido a un tratamiento de activación física consistente en la reacción del carbón con un gas, por ejemplo, dióxido de carbono, vapor de agua, oxígeno, o una mezcla de ellos, a una temperatura comprendida entre 700°C y 900°C hasta un porcentaje de activación, medido por pérdida de peso del carbón, del 20 % al 90 %, con el fin de desarrollar la microporosidad, manteniendo una densidad alta.

Los monolitos de carbón activado, obtenidos tras la activación física, presentan las siguientes características:

- una densidad entre 0,5 y 0,9 g/cm^3 ;
- un área superficial BET entre 500 y 3.400 m^2/g ;
- un volumen de microporos entre 0,2 y 1,6 cm^3/g ;
- una capacidad de almacenamiento de metano entre 70 y 210 v/v a 34.10^5 Pa y 25°C ; y
- una capacidad de suministro de metano entre 65 y 195 v/v cuando se disminuye la presión desde 34.10^5 Pa a 1.10^5 Pa y 25°C .

Los monolitos obtenidos tras la activación física son productos adecuados para el almacenamiento/suministro de gas natural/metano, ya que reducen la presión de almacenamiento de 212.10^5 Pa a 34.10^5 Pa.

Mediante el procedimiento de la invención se obtienen unos monolitos de carbón activado, consistentes, con bajo volumen de espacio entre partículas, alta densidad y alto volumen de microporos. Dichos monolitos, tanto los sometidos al tratamiento de activación física como los que no han sido sometidos a dicho tratamiento, que presentan las características previamente mencionadas, constituyen un objeto adicional de la presente invención.

La alta densidad de los monolitos proporcionados por esta invención, acoplada al elevado volumen de microporos permite una alta capacidad

de almacenamiento de metano, de hasta 210 v/v a 34.10^5 Pa y 25°C . De esta forma, un recipiente relleno de los monolitos de carbón activados proporcionados por la invención puede suministrar a 1.10^5 Pa una cantidad de metano similar a la de otros recipientes rellenos con gas natural/metano comprimido a 212.10^5 Pa, haciendo factible su uso como combustible en automóviles.

De igual manera, otras aplicaciones de los monolitos proporcionados por esta invención incluyen su empleo en el almacenamiento en grandes depósitos para el suministro de gas ciudad, en procesos de purificación/separación de gases, y como soporte de catalizadores. Para aplicaciones en procesos de separación/purificación y catálisis el monolito se conforma de manera que presente unos canales que permiten el paso de gases con rapidez, es decir, tendrán, típicamente, unos conformados similares a los panales de abejas.

La invención también proporciona un método para almacenar/suministrar gas natural/metano en un recipiente que comprende rellenar dicho recipiente con uno o más monolitos de carbón activado proporcionados por esta invención antes de rellenar dicho recipiente con el gas natural/metano. En una realización particular, el recipiente es un tanque, conformable o no conformable, un contenedor, o un cilindro, el gas natural/metano se almacena hasta 210 v/v a una presión de 34.10^5 Pa a 25°C y se suministra hasta 195 v/v cuando se disminuye la presión desde 34.10^5 Pa a 1.10^5 Pa y 25°C . Por tanto, la invención proporciona un recipiente para el almacenamiento/ suministro de gas natural/metano que comprende, al menos, un monolito de carbón activado proporcionado por esta invención, al que se le ha adsorbido gas natural/metano.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Monolitos sin activación física

El material de partida, hueso de aceituna en forma de gránulos con un tamaño de partícula de alrededor de 2 mm, se impregna con una disolución de ácido fosfórico del 50 % durante 2 horas a 85°C evitando la evaporación. Pasado ese tiempo se aumenta la temperatura hasta ebullición y se evapora la disolución hasta sequedad. La masa plástica que se obtiene se conforma en forma de monolitos cilíndricos de 5 cm de diámetro y 2 cm de altura y se prensa a 200°C y 300.10^5 Pa. Los monolitos que se obtienen se carbonizan en atmósfera inerte de nitrógeno a 450°C durante 2 horas. Posteriormente se lavan con agua destilada hasta pH no ácido y se secan.

Las características de los monolitos obtenidos son las siguientes:

densidad 0,71 g/cm^3 ,
 área superficial BET 1.638 m^2/g
 volumen de microporos 0,82 cm^3/g .

Estos monolitos almacenan 128 v/v de metano a 34.10^5 Pa y 25°C y suministran 116 v/v de metano cuando la presión desciende desde 34.10^5 Pa a 1.10^5 Pa y 25°C .

En la Figura 1 se muestran tres ciclos sucesi-

vos de adsorción-desorción de metano. Los ciclos se han determinado en un equipo volumétrico de adsorción a alta presión registrando la cantidad adsorbida a 34.10^5 Pa, disminuyendo la presión hasta 1.10^5 Pa y registrando la cantidad adsorbida a esa presión. La diferencia entre ambas cantidades adsorbidas se ha considerado como cantidad suministrada. Este proceso se ha repetido durante 3 veces consecutivas y los resultados obtenidos constituyen la Figura 1 donde se muestra la adsorción de metano a 25°C durante el primer ciclo (A), el segundo ciclo (B) y el tercer ciclo (C).

Ejemplo 2

Monolitos con activación física

El material de partida es hueso de melocotón en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 2,5 y 3,0 mm. Se impregna con una disolución acuosa de dicloruro de zinc durante 7 horas a 85°C evitando la evaporación. Pasado ese tiempo se aumenta la temperatura hasta ebullición y se evapora la disolución hasta reducirla a $1/3$ del volumen inicial. La masa plástica obtenida se conforma en monolitos cilíndricos de 2 cm de diámetro y 1 cm de altura y se prensa a 300°C y 400.10^5 Pa.

Los monolitos obtenidos previamente se carbonizan en atmósfera inerte de nitrógeno a 500°C durante 2 horas. A continuación, los monolitos carbonizados se lavan con ácido clorhídrico hasta

eliminar el zinc y con agua destilada hasta pH no ácido y, finalmente, se secan a 110°C .

Los monolitos obtenidos se carbonizan adicionalmente a 850°C , en atmósfera inerte de nitrógeno, y se activan con dióxido de carbono hasta un porcentaje de activación del 81 %.

Las características de los monolitos obtenidos son las siguientes:

densidad $0,64\text{ g/cm}^3$,

área superficial BET $3.200\text{ m}^2/\text{g}$.

Estos monolitos almacenan 195 v/v de metano a 34.10^5 Pa y 25°C y suministran 179 v/v cuando la presión desciende a 1.10^5 Pa a 25°C .

Ejemplo 3

Monolitos sin activación física

El material de partida es hueso de aceituna en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1,5 y 2,0 mm que se impregna con una disolución acuosa de hidróxido potásico en una relación hidróxido potásico:hueso de 3:1 en masa. La masa plástica que se obtiene se conforma en forma de monolitos y se prensa. Los monolitos que se obtienen se carbonizan en atmósfera inerte de nitrógeno a 500°C durante 2 horas y posteriormente se lavan para extraer el agente activante químico y se secan. Estos monolitos almacenan 138 v/v de metano a 34.10^5 Pa y 25°C y suministran 125 v/v cuando la presión desciende a 1.10^5 Pa a 25°C .

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de monolitos de carbón activado que comprende:

- a) impregnar un material carbonoso de partida, en forma de gránulos o partículas, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 3,0 mm, con una disolución acuosa de un agente activante químico seleccionado entre dicloruro de zinc, ácido fosfórico o sus sales, un álcali seleccionado entre los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, y sus mezclas;
- b) conformar el material carbonoso de partida impregnado con el agente activante químico procedente de la etapa a), en forma de monolito, por prensado a una presión comprendida entre 1.10^5 Pa y $3.000.10^5$ Pa y temperaturas comprendidas entre 25°C y 400°C;
- c) carbonizar el monolito prensado procedente de la etapa b), en atmósfera inerte, a una temperatura comprendida entre 400°C y 700°C; y
- d) lavar el monolito carbonizado procedente de la etapa c) y secar el monolito carbonizado lavado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material carbonoso de partida se selecciona del grupo formado por materiales lignocelulósicos, carbones minerales y sus mezclas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la impregnación del material carbonoso de partida con la disolución acuosa de agente activante químico se realiza en una proporción de 2 l de disolución por kg de material carbonoso de partida.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha impregnación del material carbonoso de partida con la disolución acuosa de agente activante químico se realiza a una temperatura comprendida entre 40°C y 97°C, evitando la evaporación de dicha disolución, y posteriormente se aumenta la temperatura hasta la evaporación total o parcial de dicha disolución.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración inicial de la disolución acuosa de agente activante químico es tal que la cantidad de agente activante químico que queda incorporada en el interior del material, carbonoso de partida está comprendida entre 0,1 y 4,0 gramos de agente activante químico por gramo de material carbonoso de partida.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende secar entre 110°C y 150°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 6 y 24 horas, la masa de consistencia plástica obtenida en la etapa a) tras la impregnación del material carbonoso de partida con la disolución acuosa de agente activante químico.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente activante químico se selecciona entre ácido fosfórico o una de sus sales, e hidróxido potásico y el monolito obtenido en la etapa c) se lava con agua.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente activante químico es dicloruro de zinc y el monolito obtenido en la etapa c) se lava con ácido clorhídrico diluido y posteriormente con agua.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, además, la activación física del monolito obtenido en la etapa d) con un gas, a una temperatura comprendida entre 700°C y 900°C hasta un porcentaje de activación comprendido entre el 20 % y el 90 %.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho gas se selecciona del grupo formado por dióxido de carbono, vapor de agua, oxígeno y sus mezclas.

11. Un monolito de carbón activado, obtenible mediante activación química, que presenta las siguientes características:

- una densidad comprendida entre 0,5 g/cm³ y 1,0 g/cm³,
- un área superficial BET comprendida entre 500 y 2.300 m²/g,
- un volumen de microporos comprendido entre 0,2 y 1,1, cm³/g,
- una capacidad de almacenamiento de gas natural/metano comprendida entre 70 v/v y 140 v/v a 34.10^5 Pa y 25°C, y
- una capacidad de suministro de gas natural/metano comprendida entre 65 v/v y 126 v/v cuando se disminuye la presión desde 34.10^5 Pa a 1.10^5 Pa y 25°C.

12. Monolito según la reivindicación 11, obtenible por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

13. Un monolito de carbón activado, obtenible mediante activación física adicional, que presenta las siguientes propiedades:

- una densidad comprendida entre 0,5 y 0,9 g/cm³,
- un área superficial BET comprendida entre 500 y 3.400 m²/g,
- un volumen de microporos comprendido entre 0,2 y 1,6 cm³/g,
- una capacidad de almacenamiento de gas natural/metano comprendida entre 70 y 210 v/v a 34.10^5 Pa y 25°C, y
- una capacidad de suministro de gas natural/metano comprendida entre 65 y 195 v/v cuando se disminuye la presión desde 34.10^5 Pa a 1.10^5 Pa y 25°C.

14. Monolito según la reivindicación 13, obtenible por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10.

15. Un método para almacenar/suministrar gas natural/metano en un recipiente que comprende rellenar dicho recipiente con uno o más monolitos de carbón activado según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, u obtenibles por un

procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la antes de rellenar dicho recipiente con el gas natural/metano.

16. Método según la reivindicación 15, en el que dicho recipiente es un tanque, conformable o no conformable, un contenedor, o un cilindro.

17. Método según la reivindicación 15, en el que dicho gas natural/metano se almacena a una presión de 34.10^5 Pa a 25°C .

18. Método según la reivindicación 15, en el que dicho gas natural/metano se suministra hasta 195 v/v al descender la presión desde 34.10^5 Pa hasta 1.10^5 Pa y 25°C .

19. Un recipiente para el almacenamiento/suministro de gas natural/metano que comprende, al menos, un monolito de carbón activado según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, u obtenibles por un procedimiento según cualquiera de

las reivindicaciones 1 a 10.

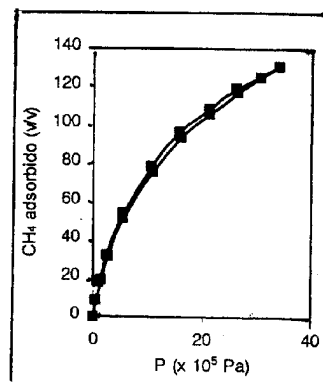
20. Un procedimiento para la purificación/separación de gases que comprende el empleo de un monolito de carbón activado según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, u obtenible por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

21. Un procedimiento según la reivindicación 20, en el que dicho monolito de carbón activado está conformado en forma de un panal de abeja.

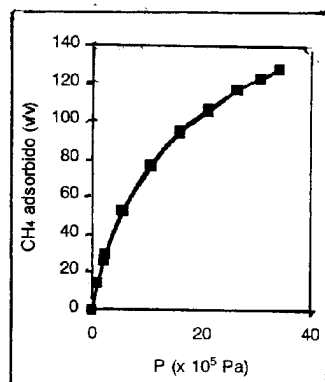
22. Un soporte para catalizadores que comprende un monolito de carbón activado según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, u obtenible por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

23. Un soporte según la reivindicación 22, en el que dicho monolito de carbón activado está conformado en forma de un panal de abeja.

A



B



C

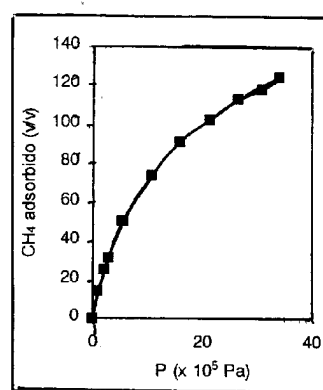


FIGURA 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 165 784
⑫ N.º solicitud: 009902459
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 10.11.1999
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C01B 31/08, 31/10, 31/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0467486 A (UCAR CARBON TECHNOLOGY CORP.) 22.01.1992, reivindicaciones 1-21; ejemplos 1-2,8-9,11-13; columna 4, líneas 12-52.	1-20
X	ES 2042961 A (SHELL INTERNATIONALE) 16.12.1993, todo el documento.	1-6,8-10
X	US 5276000 A (CHARLES C. MATTHEWS et al.) 04.01.1994, reivindicaciones 1-15.	1-3
A	US 5614459 A (FANOR MONDRAGON et al.) 25.03.1997, todo el documento.	1-3
A	ES 2103223 A (UNIVERSIDAD DE ALICANTE) 01.09.1997, todo el documento.	1-8
A	ES 2023776 A (CARBONES PEDRAFORCA S.A.) 01.02.1992, todo el documento.	1-12
A	US 5039651 A (HIROAKI KOSAKA et al.) 13.08.1991	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 20.02.2002	Examinador A. Amaro Roldán	Página 1/1
------------------------------------------------	-------------------------------	---------------