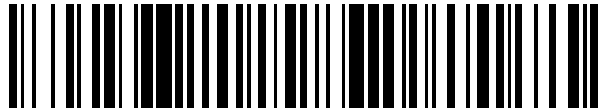


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 099**

21 Número de solicitud: 201930921

51 Int. Cl.:

C01B 32/30 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

17.10.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.04.2021

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE LEÓN (100.0%)
Avenida de La Facultad, 25
24071 León (León) ES**

72 Inventor/es:

**CALVO PRIETO, Luis Fernando y
PANIAGUA BERMEJO, Sergio**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MÉTODO DE OBTENCIÓN DE UN CARBÓN ACTIVO**

57 Resumen:

La presente invención describe un método de obtención de un carbón activo, que comprende la obtención de un material de partida que es lana o un material textil que contiene lana en un porcentaje de al menos 75% en peso, en un tamaño de partícula de 1 mm, la determinación del contenido en cenizas y volátiles de dicho material de partida, determinación de una temperatura a la que se pierde entre el 70% y 80% de los volátiles de dicho material de partida a partir del contenido en cenizas y volátiles de la etapa anterior, y la pirólisis del material de partida a dicha temperatura para obtener el carbón activo.

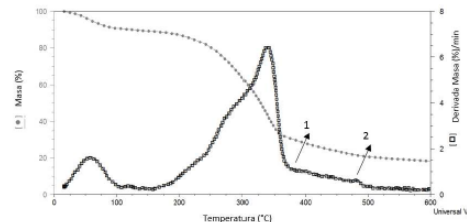


FIGURA 1

ES 2 820 099 A1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE OBTENCIÓN DE UN CARBÓN ACTIVO

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención pertenece al área de la ingeniería y tecnología medioambiental, muy en particular a la depuración de aguas residuales, con la obtención de carbón activo que puede actuar como catalizador en la adsorción de contaminantes.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

Las propiedades adsorbentes de los carbonizados se pueden atribuir a su amplia superficie interna, su alta reactividad superficial, una desarrollada porosidad y un tamaño de poro favorable que permite la accesibilidad a su superficie interna, aumentando así la tasa de adsorción y fuerza mecánica.

15

Un proceso típico en la técnica para la fabricación de carbonizados implica el calentamiento del material inicial en ausencia de oxígeno, o pirólisis.

20

Las propiedades del carbono activo obtenido por un proceso de pirólisis serán diferentes en función del material o residuo que se utilice, así como del proceso. Este proceso suele necesitar la activación de dicho material de partida y ajustar, además, unas condiciones de carbonización, que incluyen la velocidad de calentamiento y la temperatura final del proceso de activación. Esto condiciona tanto el volumen final de los poros y su diámetro medio, como el área superficial total.

25

En la descomposición pirolítica la mayor parte de los elementos no carbonosos del material de partida, oxígeno e hidrógeno, son eliminados como productos volátiles gaseosos. Los átomos de carbono residuales se agrupan en forma de láminas o anillos aromáticos condensados resultando una cierta estructura planar. La disposición de estas láminas aromáticas es irregular, de manera que quedan intersticios libres entre ellas. Estos intersticios son los que van a dar lugar a los poros que hacen de los carbones activos excelentes adsorbentes (Jeong Y. et al. "Three-stage air gasification of waste polyethylene: In-situ regeneration of active carbon used as a tar removal additive"; 2019; Energy, Vol. 166, p. 335-342).

35

La mayor parte de la superficie está asociada a los microporos que, según la definición IUPAC, tienen diámetros efectivos menores de 2 nm, y a mesoporos con diámetros entre 2 y 50 nm. Los macroporos tienen diámetros mayores de 50 nm y, aunque su contribución al área superficial no es muy alta, es importante su función de pasadizo
5 para el adsorbato o material contaminante que se desea retener en el interior de los meso y microporos.

Son múltiples los documentos de patente relacionados con la fabricación de carbones activos a partir de diferentes materiales hidrocarbonados.

10

Así, la patente AU 617746 B2 describe la obtención de adsorbentes carbonáceos de polímeros polisulfonados pirolizados, mientras que la solicitud US 2013009152 A1 los obtiene de fertilizantes orgánicos.

15 Todos los documentos de patente que utilizan sólo activación física fijan la temperatura de pirolización a un valor constante para conseguir una pirolisis completa. La pirolisis completa conlleva por un lado un mayor coste de producción, puesto que es necesario emplear mayor energía de proceso, y por otro implica una menor cantidad de material producido al ser mayor la cantidad de volátiles que se pierden en
20 el proceso. La patente CN 104874352 A utiliza pirólisis completa para obtener carbones activos a partir de lodos industriales, y la patente US 9808761 B2 además a partir de compost y desechos de tabaco.

En la industria textil siempre se introduce, además de una carbonización física por
25 temperatura, la activación química del material. La activación química se consigue con aditivos como el cloruro de amonio o zinc, entre otros, y ayuda a conseguir mayor porosidad en el producto final y con ello mayor calidad del material. Sin embargo, el procedimiento implica un coste elevado además de resultar extremadamente contaminante.

30

La patente CN104071770B se basa en la activación química con una solución de KH-550 de material residual a base de algodón sometándolo a un proceso de calentamiento bajo atmósfera inerte.

Por otro lado, debido a un contenido en carbono y volátiles superior al 40% en base seca, la lana residual y sus derivados textiles presentan un gran potencial de transformación en material adsorbente por un proceso termoquímico en atmósfera inerte. Los documentos CN101966447A y CN106000299B utilizan lana para obtener
5 carbonos activos, siempre ayudándose de la activación química.

Tanto por la activación química como por el gasto de energía de una pirólisis completa, la fabricación del carbón activo comercial supone un elevado coste. Esta es la razón de que no se incorpore por ejemplo en tratamientos terciarios de depuración
10 de aguas para la retención de contaminantes orgánicos o inorgánicos que no hayan sido retenidos en un proceso convencional.

De forma que el problema de la técnica se puede plantear como la necesidad de obtener carbonos activos a partir de un material textil, en un proceso que reduzca los
15 costes actuales. La solución que propone la presente invención es un proceso pirolítico a una temperatura que supone una pérdida sólo del 75% de los volátiles del material, en vez de pirólisis completa.

En el mejor conocimiento de los inventores, no se ha descrito la obtención de
20 carbonos activos a partir de un material textil haciendo uso de una activación física exclusivamente, por temperatura.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención es un método de obtención de un carbón activo, que comprende
25 varias etapas.

La primer es la obtención de un material de partida que es lana o un material textil que contiene lana en un porcentaje de al menos 75% en peso, en un tamaño de partícula de hasta 3 mm, preferiblemente de 1 mm, preferiblemente también por molienda o
30 tamizado. Se da al material original un tamaño apropiado para su manejo en la pirolización posterior.

La siguiente etapa es la determinación del contenido en cenizas y volátiles de dicho material de partida, preferiblemente por termogravimetría. A partir del contenido en

cenizas y volátiles se determina la temperatura a la que se pierde entre el 70% y 80% de los volátiles de dicho material de partida, preferiblemente el 75%.

5 Una vez conocido el comportamiento de la muestra bajo situaciones de calentamiento en atmósferas inertes se procede a la realización del proceso pirolítico a la temperatura fijada por la pérdida del 75 % de volátiles del material para obtener el carbón activo; preferiblemente ajustando la rampa de calentamiento a 10 - 5 K/min, y con un tiempo de residencia a la temperatura final de calentamiento de 20 – 30 minutos.

10 La invención consigue carbonizados destinados a la adsorción de contaminantes en aguas residuales a partir de lana residual y sus derivados textiles. Este material presenta un alto contenido en carbono, volátiles y queratina, lo que facilita la capacidad de retención de contaminantes tras someter el material indicado a procesos
15 de calentamiento en ausencia de oxígeno.

De esta manera, se procede primero a un análisis elemental del material biomásico queratinoso de origen, determinándose el contenido en carbono, volátiles y ceniza. Una vez conocido el resultado se determina la temperatura final de activación física
20 por calentamiento bajo atmósfera inerte a la que se someterá el material durante el proceso de fabricación del carbón activo. El perfil gravimétrico reflejará la pérdida de peso que tiene lugar con el aumento de la temperatura, que se debe básicamente al secado y a la desvolatilización bajo calentamiento en atmósfera inerte.

25 Se persigue eliminar el contenido en volátiles de forma no agresiva que consiga que el residuo poroso final mantenga el mayor número de poros con capacidad adsorbente.

El proceso de la presente invención presenta la ventaja de no necesitar aditivos químicos y de no fijar una temperatura de proceso a un valor constante y muy alto a
30 priori.

El área BET de los carbones obtenidos por el procedimiento de la presente invención se estiman en una tercera parte de los valores de área de carbones comerciales. Pero el proceso de fabricación propuesto, al utilizar un material residual y reducir el número

de operaciones y la energía invertida en la activación física, reduce el coste de obtención a una cuarta parte, con lo que resulta rentable.

5 En suma, el proceso de la presente invención supone un 25% de abaratamiento en la obtención del carbón activo a partir de lana residual si se compara con otras fabricaciones de carbón activo que tampoco utilizan activación química a partir de otros materiales (US 9808761 B2), debido a que reduce la energía invertida en el proceso de fabricación. Con respecto al ahorro frente a los procesos que utilizan una
10 40 %.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Termograma 1. Se representa la pérdida de peso en función de la temperatura bajo atmósfera inerte de la muestra de lana residual del Ejemplo 1. Se
15 observa la temperatura a la que se pierden todos los volátiles (Punto 2) y la temperatura definida según la invención, a la que se pierde el 75 % de los volátiles y a la que se realizará el proceso de carbonización del material (Punto 1).

Figura 2: Termograma 2 en el que representa la pérdida de peso en función de la
20 temperatura bajo atmósfera inerte de la muestra de lana residual del Ejemplo 3. Se observa la temperatura a la que se pierden todos los volátiles (Punto 2) y la temperatura definida según la invención, a la que se pierde el 75 % de los volátiles y a la que se realizará el proceso de carbonización del material (Punto 1).

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Fabricación de carbón activo con lana residual (material 1) de oveja de dos años en semiestabulación.

Se tomaron 5 g del material 1 y se realizó un análisis elemental e inmediato según
30 normativa UNE 32-001081, UNE 32-019-84 y UNE 32-004-84 para la determinación del contenido en Carbono, volátiles y cenizas (CHN-600 LECO y horno de mufla TERMOLYNE-48000 con control automático de temperatura). La tabla 1 muestra el resultado obtenido.

Tabla 1. Análisis elemental e inmediato del material 1

CODIGO Universidad LEON-I.R.Nat-	HUMEDAD TOTAL (s/bruto) %	VOLATILES (s/seco) %	CENIZAS (s/seco) %	CARBONO (s/seco) %	HIDROG. total (s/seco) %
Muestra 1	10,3	87,2	4,50	45,2	4,60

La figura 1 muestra el termograma en el que se representa la pérdida de peso en función de la temperatura bajo atmósfera inerte de la muestra 1. Se observa la temperatura a la que se pierden todos los volátiles y la temperatura definida según la invención, a la que se pierde el 75 % de los volátiles y a la que se realizará el proceso de carbonización del material. La termogravimetría se realiza para una masa de 7,8 mg de muestra.

- Según los valores de la misma, se determina el proceso de activación física a una temperatura de 357°C (temperatura de pérdida del 75% de los volátiles), a una rampa de 5 K/min y con un tiempo de residencia a la temperatura indicada de 20 minutos.

Ejemplo 2: Caracterización del carbón obtenido del material 1

- Con el carbono activo obtenido se realizó una medición de área BET (adsorción de nitrógeno a 77 K por el método BET de un punto; Brunauer, Emmet y Teller (Hu d. y col. "Active carbon supported S-promoted Bi catalysts for acetylene hydrochlorination reaction.", 2018; Chinese Chemical Letters, Vo. 29, Issue 9, p. 1413-1416) obteniendo un valor de 421,03 m²/g, tal y como se indica en la tabla 2 medida por isotermas de adsorción de nitrógeno.

Tabla 2. Área BET del carbón activo obtenido

Muestra	Densidad aparente, ρ_{Hg} (g cm ⁻³)	Adsorción de N ₂ a -196°C						
		S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	Dubinin-Radushkevich (DR)		D (nm)	Dubinin – Astakhov (DA)	
				W_0 (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)		W_0 (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)
Muestra 1	0,35	421,03	0,12	0,10	1,59	0,90	0,11	1,78

Ejemplo 3: Fabricación de carbón activo con lana residual (material 2) de carnero de un año en estabulación libre.

Se tomaron 5 g del material 2 y se realizó un análisis elemental e inmediato según normativa UNE 32-001081, UNE 32-019-84 y UNE 32-004-84 para la determinación del contenido en Carbono, volátiles y cenizas (CHN-600 LECO y horno de mufla 5 TERMOLYNE-48000 con control automático de temperatura). La tabla 3 muestra el resultado obtenido.

Tabla 3. Análisis elemental e inmediato del material 2

CODIGO Universidad LEON-I.R.Nat-	HUMEDAD TOTAL (s/bruto) %	VOLATILES (s/seco) %	CENIZAS (s/seco) %	CARBONO (s/seco) %	HIDROG. total (s/seco) %
Muestra 2	13,8	86,2	5,74	51,9	4,94

10

La figura 2 muestra el termograma en el que representa la pérdida de peso en función de la temperatura bajo atmósfera inerte de la muestra de lana residual 2. En la misma se observa la temperatura a la que se pierden todos los volátiles y la temperatura definida según la invención, a la que se pierde el 75 % de los volátiles y a la que se 15 realizará el proceso de carbonización del material. La termogravimetría se realiza para una masa de 7,5 mg de muestra.

Según los valores representados, se determina el proceso de activación física a una temperatura de 401°C (temperatura de pérdida del 75% de los volátiles), a una rampa 20 de 5 K/min y con un tiempo de residencia a la temperatura indicada de 20 minutos.

Ejemplo 4: Caracterización del carbón obtenido del material 2

Con el carbono activo obtenido se realiza una medición de área BET según el procedimiento del ejemplo 2 obteniendo un valor de 421,03 m²/g, tal y como se indica 25 en la tabla 4 medida por isotermas de adsorción de nitrógeno.

Muestra	Densidad aparente, ρ_{Hg} (g cm ⁻³)	Adsorción de N ₂ a -196°C						
		S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	Dubinin - Radushkevich (DR)		D (nm)	Dubinin – Astakhov (DA)	
				W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)		W ₀ (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)
Muestra 2	0,37	452,94	0,15	0,22	1,41	1,01	0,17	1,69

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de un carbón activo, caracterizado por que comprende
 - 5 - obtención de un material de partida que es lana o un material textil que contiene lana en un porcentaje de al menos 75% en peso, en un tamaño de partícula de 1 mm,
 - determinación del contenido en cenizas y volátiles de dicho material de partida,
 - 10 - determinación de una temperatura a la que se pierde entre el 70% y 80% de los volátiles de dicho material de partida, a partir del contenido en cenizas y volátiles de la etapa anterior,
 - pirólisis del material de partida a dicha temperatura para obtener el carbón activo.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho porcentaje de volátiles de la etapa b) es del 75%.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que dicha determinación del contenido en cenizas y material volátil se realiza por termogravimetría.

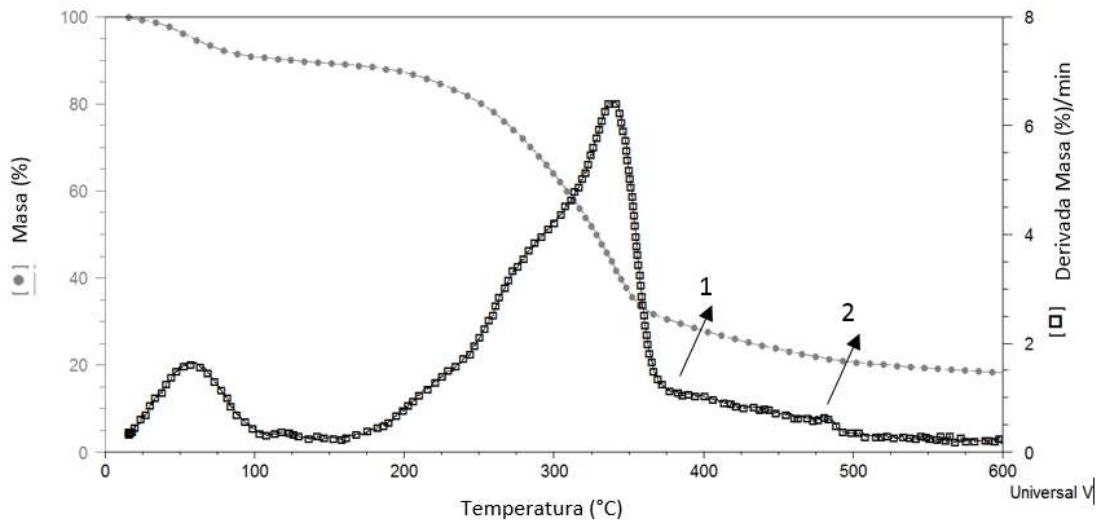


FIGURA 1

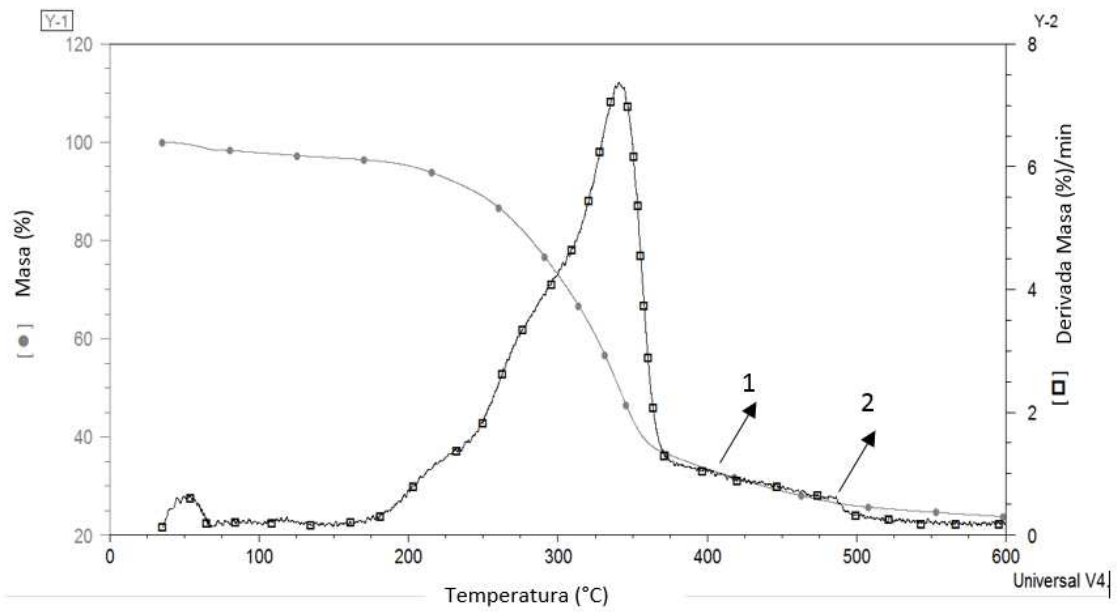


FIGURA 2



②① N.º solicitud: 201930921

②② Fecha de presentación de la solicitud: 17.10.2019

②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B32/30** (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KAWASAKI et al. Development of Novel Carbon Fiber produced from Waste Fiber by Carbonization. Journal of Oleo Science , 2012, Vol. 62, Páginas 593 a 600. (resumen), página 593, párrafo [4] - página 594, párrafo[3]; figura 1, tabla 2	1-3
A	RAJABINEJAD et al. CURRENT APPROACHES FOR RAW WOOL WASTE MANAGEMENT AND UNCONVENTIONAL VALORIZATION: A REVIEW. . Environmental Engineering and Management Journal, 00/07/2019, Vol. 18, Páginas 1439 a 1456. página 1448, párrafo [3] - página 1449, párrafo[3]	1-3
A	PINA et al. ACTIVATED CARBON FIBERS FROM A NATURAL SOURCE AND THEIR USE FOR THE COMPETITIVE ADSORPTION OF PHARMACEUTICALS. CARBON 2019, LEXINGTON, KY, 00/07/2019, Páginas 1-2. página 1, párrafo 2	1-3
A	CHEN et al. Activated carbon powders from wool fibers Powder Technology 234 (2013) 76–83. Powder Technology, 2013, Vol. 234, Páginas 76 a 83. (resumen), página 80, párrafos [3 - 4]	1-3
A	CA 676701 A (ABBOTT WILLIAM F) 24/12/1963, ejemplos 1-2	1-3
A	WO 2014162267 A1 (ISRAZION LTD) 09/10/2014, párrafos [30 - 33],[55], figura 2B, reivindicación 1	1-3
A	ANAS NAHIL et al. Activated carbons from acrylic textile waste. . Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 2010, Vol. 89, Páginas 51 a 59. (resumen), conclusiones, tabla 3	1-3

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 nº:

Fecha de realización del informe
26.05.2020

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, PATENW, XPESP, CAPLUS