

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 951**

21 Número de solicitud: 201131857

51 Int. Cl.:
C01B 31/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **18.11.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
30.01.2012

71 Solicitante/s: **Universidad Politécnica de Madrid
c/ Ramiro de Maeztu, 7
28040 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Méndez Lázaro, Ana María;
Gasco Guerrero, Gabriel y
Paz Ferreiro, Jorge**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

54 Título: **Método de aglomeración de materiales carbonosos.**

57 Resumen:

Método de aglomeración de materiales carbonosos que comprende las etapas de:

- Mezclar el material carbonoso con aceite girasol como aglomerante, hasta la formación de una pasta homogénea,
- Agitar la mezcla y adicionar pequeñas cantidades de material carbonoso en polvo manteniendo la agitación de la mezcla,
- Tamizar el material granular obtenido,
- Tratar el material granular tamizado en aire a temperaturas superiores a 220°C e inferiores a 270°C,
- Enfriar el material granular calentado y
- Elevar la temperatura del material granular a temperaturas superiores a 400°C en atmósfera seleccionada entre inerte o pobre en oxígeno.

ES 2 372 951 A1

DESCRIPCIÓN

Método de aglomeración de materiales carbonosos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se engloba dentro del campo de los materiales carbonosos, y más en concreto, procedimientos de aglomeración de materiales carbonosos.

10 **Antecedentes de la invención**

Los carbones activos son materiales carbonosos con una elevada porosidad y alta superficie específica que es la responsable de su gran capacidad de adsorción. Esta capacidad de adsorción también está influenciada por la presencia de grupos funcionales (carbonilos, cetonas, lactonas, fenoles, éteres, etc.) en la superficie del carbón. Prácticamente, cualquier sustancia con un alto contenido en carbono puede ser una fuente potencial de carbón activo.

Los carbones activos pueden clasificarse atendiendo a su tamaño de partícula en dos grandes grupos: carbones activos granulares y carbones activos en polvo. Los carbones activos granulares se obtienen a partir de materias primas que dan lugar a materiales de gran dureza, como la cáscara de coco o bien a partir de material de menor dureza o en polvo mediante el uso de métodos de aglomeración con resinas sintéticas, breas o alquitranes.

Tradicionalmente, los carbones activos comerciales se han utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos en medios acuosos y gaseosos. Sin embargo, su alto precio limita sus interesantes aplicaciones. La preparación de carbones activos a partir de residuos, si bien genera materiales con menor capacidad adsorbente, se presenta como una interesante alternativa ya que supone la valorización de un residuo y su posible utilización en las propias instalaciones generadoras del residuo.

La patente española ES2282056 describe la utilización de lodos de destintado procedentes de la industria papelera para la preparación de adsorbentes por tratamiento térmico y la eliminación de metales pesados en disolución acuosa. Muchos de estos materiales tienen una escasa resistencia mecánica por lo que son necesarios métodos de aglomeración para formar materiales carbonosos granulares del tamaño de partícula deseado y con una mayor resistencia mecánica que aumente sus posibles aplicaciones.

Son conocidos el uso de resinas sintéticas, breas, alquitranes o compuestos inorgánicos (arcillas o alúminas) como aglomerantes de los materiales carbonosos. Las breas y alquitranes requieren un calentamiento durante la etapa de mezcla con el material carbonoso seguida de una segunda etapa de carbonización. Por otro lado, llevan asociados importantes problemas medioambientales debido a la generación de hidrocarburos aromáticos policíclicos durante su calentamiento. Las resinas sintéticas tienen un coste elevado y en cuanto al uso de aglomerantes inorgánicos su uso disminuye el contenido en carbono del material final.

40 **Descripción de la invención**

El presente método de aglomeración de materiales carbonosos tiene como principal novedad la utilización de aceite de girasol como aglomerante. Este método permite aglomerar finos carbonosos, especialmente carbones activos, sin necesidad de utilizar resinas sintéticas, breas, alquitranes o aglomerante inorgánicos (arcillas, cal o magnesia).

El procedimiento para la aglomeración de materiales carbonosos en polvo, especialmente carbones activos, comprende las siguientes etapas:

- 50 - Mezclar el material carbonoso con aceite girasol, en una proporción de aceite que varía entre el 50% en peso y el 70% en peso dependiendo de la porosidad del material a aglomerar, hasta la formación de una pasta homogénea.
- 55 - Introducir la pasta en un recipiente con fondo circular con sistema de agitación (entre 60 y 100 rpm) y adicionar pequeñas cantidades de material carbonoso en polvo manteniendo la agitación de la mezcla. Durante la agitación y a medida que se añade el material carbonoso se van formando partículas granulares de distinto tamaño dependiendo entre otros factores del tipo de material carbonoso, el tiempo y la velocidad de agitación. El porcentaje final de aceite de girasol en la mezcla varía entre un 20% en peso y un 50% en peso dependiendo de la porosidad y la capacidad de absorción de aceite del material a aglomerar.
- 60 - Tamizar el material granular que se va formando con el tamiz de luz seleccionado, retornando a la mezcla las partículas de menor tamaño y desmenuzando las de tamaño de partícula mayor para su reutilización en el proceso.
- 65 - Tratar el material carbonoso granular en aire a temperaturas superiores a 220°C e inferiores a 270°C, para la estabilización del material carbonoso, ya que a temperaturas inferiores a 220°C quedan restos de aceite mientras que a temperaturas superiores a 270°C muchas de las partículas se disgregan. El material obtenido es un material resistente pero con escasa porosidad, y

ES 2 372 951 A1

- Finalmente realizar un tratamiento térmico del material carbonoso granular elevando la temperatura a temperaturas iguales o superiores a 400°C en atmósfera inerte o pobre en oxígeno, que permite aumentar la estabilidad térmica del material y su superficie específica, en función de las aplicaciones a las que se quiera destinar el material carbonoso granular.

5

Las ventajas de este procedimiento son las siguientes:

10 - El uso del aceite girasol como aglomerante permite que el método de aglomeración no requiera de calentamiento durante la etapa de mezcla del material carbonoso con el aglomerante ya que éste es aceite de girasol líquido a temperatura ambiente.

- La estabilización del material granular aglomerado con aceite de girasol se realiza con aire.

15 - El tratamiento térmico posterior del material granular en atmósfera inerte a temperaturas superiores a 400°C permite aumentar la estabilidad térmica del material y su superficie específica, en función de las aplicaciones a las que se quiera destinar el material carbonoso granular así preparado.

20 - Permite controlar las propiedades finales del material (tamaño de partícula, estabilidad térmica y porosidad) mediante pequeñas modificaciones en el proceso de preparación (selección del tamaño de partícula por tamizado, selección de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico).

25 - Permite recuperar finos generados en los procesos de preparación de carbones activos así como ampliar la variedad de materias primas susceptibles de ser utilizadas en la preparación de carbones activos granulares especialmente aquellas que por tratamiento térmico dan lugar a materiales de escasa dureza.

30 Este procedimiento, en el sector de la ingeniería medioambiental, supone un avance en la gestión de residuos ya que por un lado permite la recuperación de finos de materiales carbonosos generados durante los procesos de fabricación de estos materiales y por otro lado, permite preparar carbones activos granulares a partir de una gran variedad de materias primas con alto contenido en materia orgánica (especialmente residuos como lodos de depuradora, lodos de destintado de papel, neumáticos, etc.) que por tratamiento térmico dan lugar a materiales carbonosos de escasa resistencia mecánica y que sólo pueden utilizarse como adsorbentes carbonosos en polvo.

35 En el área de la ingeniería de materiales, la presente invención supone un avance en la aglomeración de materiales carbonosos mediante el uso de aceite de girasol como aglomerante. El método de preparación propuesto en la presente invención permite controlar las propiedades finales del material (tamaño de partícula, estabilidad térmica y porosidad) mediante pequeñas modificaciones en el proceso de preparación.

40 **Descripción detallada de un modo de realización**

Ejemplo 1

Agglomeración de un material carbonoso en polvo preparado a partir de un residuo papelerero pirolizado

45

El residuo papelerero pirolizado tiene un pH de 8,1 y una superficie BET de 18,91 m²/g. Se realizó una mezcla de residuo pirolizado en polvo y aceite de girasol con una proporción de aceite de 55% en peso para formar una pasta homogénea. La mezcla se introdujo en un recipiente con fondo circular con sistema de agitación sometido a un movimiento circular (90 rpm) y se fue añadiendo material pirolizado hasta la formación de pellets.

50

Las pellets de material carbonoso granular formadas se tamizaron entre 1 y 2,5 mm recuperando las partículas de tamaño menor a 1 mm y disgregando las de diámetro mayor de 2,5 mm para su reutilización.

55 El material se trató posteriormente en un horno mufla a 250°C durante 4 horas. Pasadas las 4 horas, el material se dejó enfriar dentro del horno mufla. El rendimiento del proceso fue del 73%. La distribución de tamaño de partículas de las pellets fue la siguiente:

86,3% en peso > 1 mm de diámetro

60

13,4% en peso < de 1 mm de diámetro y >0,5 mm de diámetro

0,3% en peso < 0,5 mm de diámetro

65 El material así producido tiene una superficie BET de tan solo 2,96 m²/g y un pH de 6. Se trata de un material insoluble en agua.

ES 2 372 951 A1

El material se trató posteriormente a 600°C durante 2 horas en atmósfera pobre en oxígeno. El rendimiento del proceso fue del 85% y la porosidad final del material de 55 m²/g

5 Ejemplo 2

Aglomeración de finos generados en la pirólisis de lodos de depuradora

10 Se pirolizó un lodo de depuradora a 600°C durante 2 horas. El material se pasó por un tamiz de 0,5 mm de apertura, considerando como finos aquellos de tamaño inferior a 0,5 mm.

15 Se realizó una mezcla de finos de lodo depuradora pirolizado y aceite de girasol con una proporción de aceite de 55% en peso para formar una pasta homogénea. La mezcla se introdujo en recipiente con fondo circular con sistema de agitación sometido a un movimiento circular (90 rpm) y se fueron añadiendo finos hasta la formación de pellets de material carbonoso granular. Las pellets formadas se tamizaron entre 1 y 2,5 mm recuperando las partículas de tamaño menor a 1 mm y disgregando las de diámetro mayor de 2,5 mm para su reutilización.

20 El material se trató posteriormente en un horno mufla a 250°C durante 4 horas dejando enfriar el material final dentro del horno mufla. El rendimiento del proceso fue del 91,44%. El material así producido tiene una superficie BET inferior a 0,5 m²/g y un pH de 6,3 siendo un material resistente e insoluble en agua. El material se trató posteriormente a 600°C durante 2 horas en atmósfera pobre en oxígeno, la superficie BET del material carbonoso granular final fue de 50,4 m²/g y el pH es de 7,65.

25 Ejemplo 3

Aglomeración de carbón activo en polvo con aceite

30 Se seleccionó un carbón activo comercial con una superficie BET de 804 m²/g y un pH=7. El material se aglomeró con aceite de girasol. Se realizó una mezcla de carbón activo en polvo y aceite de girasol con una proporción de aceite de 67% en peso para formar una pasta homogénea. La mezcla se introdujo en un recipiente con fondo circular con sistema de agitación sometido a un movimiento circular (90 rpm) y se fue añadiendo material pirolizado hasta la formación de pellets.

35 Las pellets formadas se tamizaron entre 1 y 2,5 mm recuperando las partículas de tamaño menor a 1 mm y disgregando las de diámetro mayor de 2,5 mm para su reutilización.

40 El material se trató posteriormente en un horno mufla a diferentes temperaturas comprendidas entre 200 y 275°C. El rendimiento disminuyó a medida que aumenta la

Muestra-Condiciones de estabilización	Rendimiento (%)	Finos formados (Ø<0,5mm) (%)	pH final	Superficie BET (m ² /g)
CA+AG-200°C/4horas	80,82	1,33	7,18	*
CA+AG-200°C/8horas	79,33	2,15	6,88	*
CA+AG-250°C/4horas	66,61	3,11	5,85	80.22
CA+AG-250°C/8horas	60,65	2,50	5,66	227.13
CA+AG-270°C/4horas	54,67	9,40	5,23	314.34

55 temperatura y el tiempo de tratamiento, de manera que se observa que si el tratamiento se hace a 270°C el material final se disgrega fácilmente y el porcentaje de finos es de 9,40%.

60 Si el material CA+AG-250°C/4 horas se deja enfriar y se trata posteriormente a 600°C durante 2 horas en atmósfera inerte la superficie BET aumenta de 80.22 a 510.90 m²/g.

65

ES 2 372 951 A1

Ejemplo 4

Aplicación de material adsorbente granular en el tratamiento de aguas

5 Se preparó un material adsorbente granular con finos de lodo de depuradora pirolizado y aceite de girasol como aglomerante, según se describe en el ejemplo 2. El material carbonoso granular así preparado se utilizó en el tratamiento de diferentes disoluciones acuosas.

10 - Se preparó una disolución de sulfato de cobre de concentración 25 mgL^{-1} a $\text{pH}=5$. Se tomaron 25 mL de la disolución y se añadieron 0.1 g del material adsorbente granular. La mezcla se agitó durante 4 horas y posteriormente se filtró para recuperar el material adsorbente. El porcentaje de cobre eliminado fue del 45%.

15 - Se preparó una disolución de sulfato de cobre de concentración 25 mgL^{-1} a $\text{pH}=3$. Se tomaron 25 mL de la disolución y se añadieron 0.1 g del material adsorbente granular. La mezcla se agitó durante 4 horas y posteriormente se filtró para recuperar el material adsorbente. El porcentaje de cobre eliminado fue del 44%.

20 - Se preparó una disolución de verde malaquita de concentración 25 mgL^{-1} a $\text{pH}=5$. Se tomaron 25 mL de la disolución y se añadieron 0.1 g del material adsorbente granular. La mezcla se agitó durante 4 horas y posteriormente se filtró para recuperar el material adsorbente. El porcentaje de verde malaquita eliminado fue del 73%.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método de aglomeración de materiales carbonosos que comprende la etapa de mezclar material carbonoso con un aglomerante **caracterizado** por que el aglomerante es aceite de girasol.

2. Método de aglomeración de materiales carbonosos según reivindicación 1 **caracterizado** por que, comprende las etapas de:

- 10 - Mezclar el material carbonoso con aceite girasol hasta la formación de una pasta homogénea,
- Agitar la mezcla y adicionar pequeñas cantidades de material carbonoso en polvo manteniendo la agitación de la mezcla,
- 15 - Tamizar el material granular obtenido,
- Tratar el material granular tamizado en aire a temperaturas superiores a 220°C e inferiores a 270°C,
- Enfriar el material granular calentado y
- 20 - Elevar la temperatura del material granular a temperaturas superiores a 400°C en atmósfera seleccionada entre inerte o pobre en oxígeno.

25 3. Método de aglomeración de materiales carbonosos según reivindicación 2 **caracterizado** por que, se mezcla el material carbonoso con aceite girasol en una proporción de aceite que varía entre el 20% en peso y el 50% en peso.

30 4. Método de aglomeración de materiales carbonosos según reivindicación 2 y 3 **caracterizado** por que la mezcla de material carbonoso y aceite girasol se mezcla en un recipiente con fondo seleccionado entre redondo o circular con sistema de agitación.

5. Método de aglomeración de materiales carbonosos según reivindicación 2 **caracterizado** por que la agitación se realiza a una velocidad entre 60 y 100 rpm.

35 6. Método de aglomeración de materiales carbonosos, según reivindicación 2 **caracterizado** por que el material carbonoso es carbón activo en polvo.

40 7. Uso de materiales carbonosos aglomerados por el método de aglomeración descrito en reivindicaciones 1-6 en el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos.

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131857

②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.11.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/14** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Base de datos EPODOC, Oficina Europea de Patentes, La Haya [recuperado el 30.12.2011] recuperado de EPOQUE, PN PL190448B, PL190448B1, 30.12.2005.	1
X	US 2008207442 A1 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 28.08.2008, párrafo 55, tabla 6.	1

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
28.12.2011

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

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, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.12.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-7	SI
	Reivindicaciones 1	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Base de datos EPODOC, Oficina Europea de Patentes, La Haya [recuperado el 30.12.2011] recuperado de EPOQUE, PN PL190448B, PL190448B1, 30.12.2005	
D02	US 2008207442 A1 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI)	28.08.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un método de aglomeración de materiales carbonosos que comprende la etapa de mezclar material carbonoso con un aglomerante que es aceite de girasol.

El documento D1 divulga un método para obtener carbón activo que consiste en aglomerar carbón en polvo con un aglomerante líquido que puede ser aceite de colza, o de soja, o de linaza.

El documento D2 divulga un procedimiento para la fabricación de briquetas de carbón activado en el que se utiliza aceite de soja como aglomerante.

Aunque en ninguno de los dos documentos se cita expresamente el aceite de girasol, sí que es conocido en el estado de la técnica el uso de aceites vegetales como aglomerantes de materias carbonosas y por tanto se considera evidente que en ausencia de un efecto técnico inesperado, la invención definida en la reivindicación 1, es decir, un método de aglomeración que utilice aceite de girasol como aglomerante, debe considerarse como una selección obvia para un experto en la materia y por tanto carece de actividad inventiva. (art. 8.1 LP).

En cuanto al resto de las reivindicaciones dependientes 2 a 7 ninguno de los documentos citados revela las características de la invención tal y como han sido recogidas en estas reivindicaciones y por lo tanto dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva. (art.6.1 y 8.1 LP).