

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 845**

21 Número de solicitud: 201300737

51 Int. Cl.:

C01B 31/08 (2006.01)

B01J 20/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.08.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.07.2015

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

Carretera San Vicente del Raspeig s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72 Inventor/es:

ALCAÑIZ MONGE, Juan

54 Título: **Procedimiento y síntesis de monolitos de carbón activo a partir de cascarilla de cacao**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de monolitos de carbón activo a partir de cascarilla de cacao.

ES 2 539 845 A1

**PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE MONOLITOS DE CARBÓN ACTIVO A PARTIR
DE CASCARILLA DE CACAO**

5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de monolitos de carbón activo a partir de cascarilla de cacao.

10 **CAMPO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se encuadra en general dentro del campo de la tecnología de materiales y en particular se refiere a un procedimiento para la síntesis de monolitos de carbón activo.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

La síntesis de nuevos materiales carbonosos porosos (carbones activos), sólidos que presentan una elevada porosidad en su seno, así como el estudio de sus aplicaciones en catálisis heterogénea, descontaminación medioambiental y almacenamiento y tratamiento de gases, es un área de enorme interés tanto para la química como la tecnología química. Éstos, por ejemplo, se emplean en grandes cantidades a nivel industrial como desecantes, adsorbiendo la humedad presente en corrientes gaseosas o en el ambiente. No menos importante es su aplicación en procesos de separación de mezclas gaseosas y/o purificación de las mismas, a la vez que ejercen un papel de control de la contaminación. Del mismo modo, se emplean grandes cantidades de materiales adsorbentes en la purificación de líquidos. Otra de las aplicaciones de los materiales adsorbentes, motivada por su elevada superficie específica, es la de actuar como soporte de catalizadores.

Por todo lo anteriormente comentado, no es de extrañar que hoy en día se esté continuamente investigando en el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes, centrándose en poder desarrollar estructuras porosas de forma controlada. No menos importante, desde el punto de vista económico y medioambiental, es poder obtener dichos materiales partiendo bien de materias primas verdes, o bien aplicando procesos

en su desarrollo que involucren un menor coste. En este sentido, la utilización de residuos lignocelulósicos para su uso en la producción de carbones activos se encuentra ampliamente estudiado, lo cual se ve reflejado en las siguientes patentes: U.S. Pat. No 5064805 (cáscara de coco mediante activación con potasa), U.S. Pat. No 41616001 (cáscara de nueces de macadamia activado con vapor de agua), U.S. Pat. No 1543763 (a partir de cascarilla de arroz con sosa) y U.S. Pat. No 5883040 (cascarilla de cereales).

Paralelamente a la producción de carbones activos que contengan un apreciable desarrollo de porosidad interna, no menos importante es la forma con la que éstos se presentan. En los anteriores ejemplos de patentes, los carbones activos resultantes se obtienen en forma pulverulenta. En este sentido, el uso de carbones activos pulverulentos no es apropiado a la hora del tratamiento de flujos de gases, o corrientes de líquidos, debido a problemas de caída de presión en el sistema, o problemas de aparición de canaleo cuando éstos se encuentran presentes en columnas de adsorción. Por este motivo, se han desarrollado diferentes procedimientos para conformar estos materiales en geometrías más apropiadas para su aplicación dentro de flujos: pelletizándolos o compactándolos en forma de piezas cilíndricas (monolitos). De forma generalizada, en todos estos procedimientos, tras la preparación del carbón activo, éste se mezcla con un agente aglomerante, se conforma en forma de la pieza y posteriormente se somete a diversos tratamientos térmicos, tales como secado, estabilización-curado en aire del aglomerante y carbonización final de producto. A modo de ejemplo se encuentran las siguientes patentes: U.S. Pat. No 3864277 que emplea alcohol polivinílico como aglutinante; U.S. Pat. No 5306675 que emplea metilcelulosa como aglutinante usando una etapa de curado del aglutinante con microondas; U.S. Pat. No 6207264 empleando una emulsión acuosa de diferentes aglomerantes, seguido de etapas de secado a 120 °C y curado a 200 °C; U.S. Pat. No 5691270 que tiene la ventaja de no usar etapas de tratamiento térmico, para lo cual emplea un aglomerante mineral, pero presenta el inconveniente de incorporar una carga mineral que para ciertas aplicaciones no resulta apropiada su presencia.

Considerando todo lo anteriormente comentado, la presente invención proporciona el empleo de un precursor lignocelulósico no utilizado para el desarrollo de carbones

activos: la cascarilla del cacao. Otro aspecto adicional de la presente invención es que proporciona un procedimiento sencillo para la manufactura de piezas de carbón activo sin el empleo de agentes aglomerantes, ni etapas adicionales para su consolidación.

5 EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento sencillo para desarrollar una pieza (monolito) de carbón activo.

10 Así pues la presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento de síntesis de carbones activos a partir de cascarilla de cacao que comprende tres etapas esenciales y una etapa opcional previa de lavado de la cascarilla de cacao. Las etapas son las siguientes:

- 15 a) Prensado de la cascarilla (lavada o sin lavar) a una presión de compactación entre 20-420 MPa, obteniendo un monolito de cáscara de cacao.
- b) Carbonización del monolito de la cascarilla (lavada o sin lavar) en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 700-1100 °C, obteniéndose un monolito de carbonizado de la cascarilla de cacao.
- 20 c) Activación del monolito carbonizado en atmósfera de dióxido de carbono a una temperatura entre 700-920 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 1-12 horas, obteniendo un monolito de carbón activo.

25 Antes de aplicar el prensado, la cascarilla de cacao puede ser lavada en un medio acuoso acidificado (ácido sulfúrico o ácido cítrico) en el que se elimina la materia mineral de la cáscara, y por tanto aumenta la porosidad del material.

30 La principal diferencia con respecto a todos los ejemplos encontrados en la literatura, radica en la etapa a), en la cual, al contrario que en todas las síntesis de monolitos de carbones conocidas, se realiza el conformado del material previo a su carbonización y activación.

En un aspecto más en particular, el carbono activo obtenido es un sólido totalmente microporoso o conteniendo una cierta mesoporosidad, dependiendo de si se ha sometido al lavado ácido o no.

- 5 En un aspecto más en particular el procedimiento descrito en la presente invención puede aplicarse con mezcla de residuos lignocelulósicos de cualquier origen y de cascarilla de cacao, en cualquier proporción en peso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 10 La figura 1 muestra los monolitos de cáscara de cacao en cada una de las etapas durante su preparación: fresco, carbonizado a 1000 °C y activado a 880 °C durante 6 horas.

- 15 La figura 2 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C en el carbonizado de monolitos de cáscara de cacao, y los monolitos activados a 880 °C durante 2-6 horas.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

- La presente invención se refiere a un procedimiento para desarrollar de forma controlada monolitos de carbón activo partiendo de cascarilla de cacao, tanto en el
20 volumen de microporosidad como en área superficial. El procedimiento consiste en las siguientes etapas:

- a) Prensado de la cascarilla (lavado o sin lavar) en prensa hidráulica uniaxial (presiones de compactación entre 20-420 MPa), obteniendo monolitos de cáscara
25 de cacao como el que se muestra en la figura 1.
- b) Carbonización de los monolitos en atmósfera inerte a temperaturas entre 700-1100 °C durante 30 minutos. Se obtienen monolitos de carbonizado como el que se muestra en la figura 1.
- c) Activación con dióxido de carbono del monolito de carbonizado a 700-920 °C
30 durante 1-12 horas, obteniéndose una pieza de monolito de carbón activo como el que se muestra en la figura 1.

Antes de aplicar el prensado, la cascarilla de cacao puede ser lavada en un medio acuoso acidificado (pH 2) a temperaturas entre 20-100 °C, con un posterior filtrado y lavado del residuo con agua destilada hasta pH neutro, para finalmente llevar a cabo un secado del residuo. Con todo ello, y gracias a ese lavado previo, se elimina la materia mineral de la cáscara, y por tanto aumenta la porosidad del material.

En una realización preferente de la invención, la carbonización de los monolitos se lleva a cabo a 1000 °C y la activación del monolito carbonizado se realiza a 880 °C.

El primer resultado relevante de este estudio fue comprobar que tras la carbonización se obtenían monolitos (denotados por C en la tabla 1) perfectamente definidos, con una reducción del 30 % en las dimensiones axiales y ecuatoriales, y de una elevada resistencia mecánica (8 MPa de resistencia a la compresión). Por tanto, de entrada estos precursores resultan interesantes por presentar propiedades autoaglomerantes, que les permite conformarse sin necesidad de aglomerantes. Posiblemente, la presencia de materia grasa en la composición de estos residuos favorece este comportamiento, nada habitual en los residuos lignocelulosicos. Estas piezas se activaron a diferentes horas, cuyos resultados se recogen en la Tabla 1 (denotados por CAxx, siendo xx el porcentaje de activación - BO).

Tabla 1. Resultados y caracterización de la activación de los monolitos.

	Tiempo (horas)	BO (%)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia (MPa)	SBET (m ² /g)	VDRN ₂ (cm ³ /g)	VDRCO ₂ (cm ³ /g)	VTotal (cm ³ /g)
C	0	0	0.67	14.5	8	0.003	0.22	0.03
CA20	2	20	0.57	7.7	837	0.35	0.38	0.38
CA44	4	44	0.44	4.1	1570	0.67	0.60	0.72
CA56	5	56	0.35	2.4	1975	0.86	0.63	0.92
CA65	6	65	0.26	1.3	2196	1.01	0.62	1.10
CA71	8	71	0.24	1.0	2517	1.15	0.63	1.18
CA43P	4	43	--	---	1283	0.54	0.43	0.58

A pesar de ser piezas compactadas a 60 MPa, su activación sigue un comportamiento lineal con el tiempo como se observa en la Tabla 1, indicando la facilidad para difundir del CO₂ en su seno. La densidad de las piezas, así como sus propiedades mecánicas,

disminuyen con la activación de las mismas, si bien, éstas presentan elevados valores de resistencia mecánica hasta BO cercanos al 50 %.

5 La textura porosa de las muestras obtenidas, junto con el monolito carbonizado de partida se caracterizaron por adsorción física de gases (N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ que se muestra en la figura 2 y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$), empleando para ello dos equipos volumétricos (Autosorb-B y Autosorb-6, respectivamente). Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 423 K a vacío durante 4 horas. La superficie aparente específica se determinó aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}). La ecuación de Dubinin-
10 Radushkevich se empleó para el cálculo del volumen de microporos (V_{N_2} y V_{CO_2}) (Tabla 1).

El segundo resultado relevante en este estudio fue comprobar la idoneidad de este material para el desarrollo de CA de elevada porosidad, el cual es de carácter
15 esencialmente microporoso (esto se aprecia en la forma de las isotermas, meseta plana a $P/P_0 > 0.3$, y de la similitud entre los volúmenes de microporosidad total – $VDRN_2$, y de la porosidad total, V_{Total}). En relación a esto, el desarrollo de la microporosidad es similar al observado con otros precursores de CA microporosos (ie. breas, celulosa, antracita): hasta BO del 40 % tiene lugar la generación de
20 microporosidad estrecha (aumento $VDRCO_2$), mientras que a mayores BO tiene lugar preferentemente el ensanchamiento de la microporosidad, generándose supermicroporos ($VDRN_2 - VDRCO_2$). En este sentido, considerando la relación de ambos volúmenes mostrados en la tabla, el tamaño de la microporosidad de este precursor puede ser fácilmente controlable con vistas a sus posibles aplicaciones.

25 El tercer resultado reseñable fue comprobar el diferente comportamiento que presenta este material si se encuentra compactado, formado la pieza (ejemplo, CA44), o sin compactar, en polvo (ejemplo, CA43P). Así, aun presentando la misma reactividad en ambas conformaciones, el material en forma compactada da mejores resultados
30 respecto al desarrollo de la microporosidad. Este diferente comportamiento bien puede estar motivado por el hecho de que, al compactarse, la superficie externa se ve reducida por gramo del material, reduciéndose con ello la pérdida de material por el improductivo quemado externo de las partículas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de monolitos de carbón activo a partir de cascarilla de cacao que comprende:
 - 5 a) Prensado de la cascarilla (lavada o sin lavar) a una presión de compactación entre 20-420 MPa, obteniendo un monolito de cáscara de cacao.
 - b) Carbonización del monolito de la cascarilla en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 700-1100 °C, obteniéndose un monolito carbonizado de la cascarilla de cacao.
 - 10 c) Activación del monolito carbonizado en atmósfera de dióxido de carbono a una temperatura comprendida entre 700-920 °C, obteniendo un monolito de carbón activo.

- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde se realiza una etapa previa de lavado de la cascarilla de cacao en un medio acuoso acidificado (ácido sulfúrico o ácido cítrico) en el que se elimina la materia mineral de la cáscara.

- 20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el precursor lignocelulósico de la etapa b) puede consistir en una mezcla de cascarilla de cacao con otro residuo lignocelulósico, en cualquier proporción en peso.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la presión de compactación es preferentemente 60 MPa.

- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la carbonización del monolito se lleva a cabo preferentemente a 1000 °C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la activación del monolito carbonizado se lleva a cabo preferentemente a 880°C.

30



Figura 1

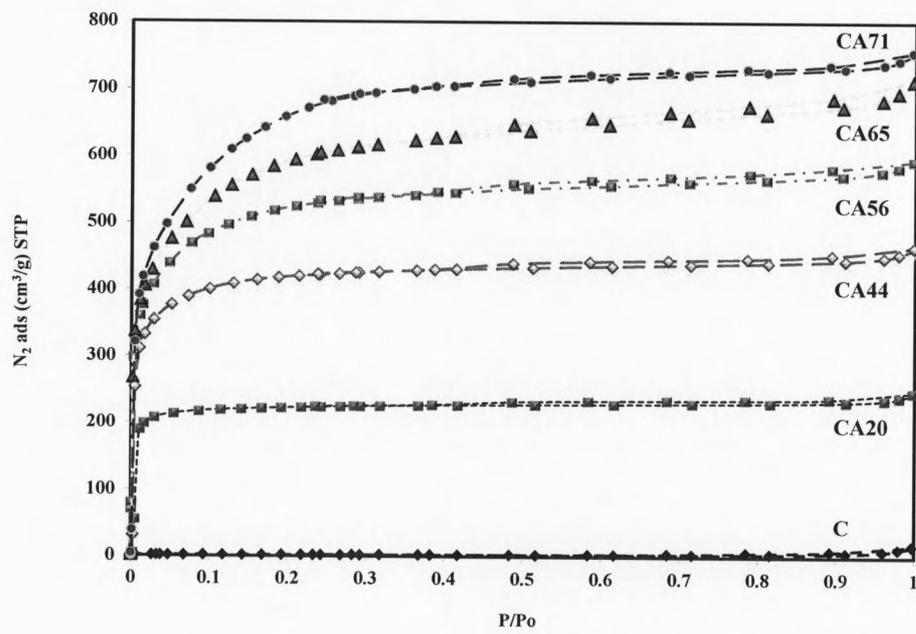


Figura 2



②① N.º solicitud: 201300737

②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.08.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/08** (2006.01)
B01J20/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y		AHMAD F et al. Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal, 2011, Vol. 178, páginas 461-467, página 462.	1-6
Y		MORENO et al. Fibras y monolitos de carbón. HIPOTESIS. Apuntes científicos uniandinos. Universidad de los Andes, 2008, páginas 40-46.	1-6
A		US 2013190542 A1 (ROMANOS et al.) 25.07.2013, párrafos [74-108]; figuras 1-2.	1-6
A		BELLO et al. Adsorptive removal of a synthetic textile dye using cocoa pod husks. Toxicological & Environmental Chemistry, 2011, Vol. 93, N.º. 7, páginas 1298-1308.	1-6
A		AHMAD et al. Cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO2 activation in removing Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. Chemical Engineering Research and Design, 2012, Vol. 90, páginas 1480-1490.	1-6
A		NJOKU et al. Biosorption of Cd(II) From Aqueous Solution by Cocoa Pod Husk Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. Separation Science and Technology, 2012, Vol. 47, páginas 753-761.	1-6
A		CRUZ et al. Production of Activated Carbon from Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husk. Civil & Environmental Engineering, 2012, Vol 2:2, páginas 1-6.	1-6
A		CHINNIAGOUNDER et al. Adsorptive Removal of Crystal Violet Dye Using Agricultural Waste Cocoa (theobroma cacao) Shell. Research Journal of Chemical Sciences, 2011, Vol 1(7), páginas 38-45.	1-6

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
29.05.2014

Examinador
A. Rúa Aguete

Página
1/4

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

B01J, 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, TXTE, XPESP, XPESP2, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.05.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	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	AHMAD F et al. Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal, 2011, Vol. 178, páginas 461-467, página 462.	2011
D02	MORENO et al. Fibras y monolitos de carbón. HIPOTESIS. Apuntes científicos uniandinos. Universidad de los Andes, 2008, páginas 40-46.	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 invención es un procedimiento de síntesis de monolitos de carbón activo a partir de cascarilla de cacao que comprende las etapas de prensado de la cascarilla para la obtención de un monolito de cáscara de cacao, carbonización a una temperatura comprendida entre 700 y 1100 °C y activación del monolito carbonizado en atmósfera de CO₂ a una temperatura comprendida entre 700 y 920°C.

El documento D1 divulga el procedimiento para la obtención de carbón activo granulado partiendo de cascarilla de cacao que se somete a una etapa de carbonización a una temperatura de 800°C y a una activación en atmósfera de CO₂ a 850°C. (Ver apartado 2.3).

La diferencia entre el documento D1 y el objeto de la invención recogido en la reivindicación 1 radica en que no se realiza la etapa de prensado de la cascarilla previamente a las etapas de carbonización y activación en atmósfera de CO₂ por lo que se obtiene el carbón activo en forma granular en lugar de monolitos.

Esta configuración en forma de monolitos se encuentra ya recogida en el documento D2 que divulga el procedimiento para la obtención de monolitos de carbón activo partiendo de cáscara de coco u otros precursores lignocelulósicos que comprende las etapas de conformado por prensado, carbonización y activación del monolito carbonizado en una atmósfera de CO₂ a una temperatura comprendida entre 750 y 800 °C. Los monolitos de carbón activado representan una de las principales innovaciones de las últimas décadas en el campo de la catálisis y los procesos de descontaminación ambiental por sus excelentes propiedades mecánicas y los bajos valores de pérdida de carga al paso de los gases, facilitando el flujo.

Por lo tanto, resulta obvio para un experto en la materia la realización de esta etapa previa de conformado por prensado para obtener los monolitos de carbón activo partiendo de cascarilla de cacao. En consecuencia la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 y 3-6 de la solicitud carece de actividad inventiva.

Por otro lado, la etapa previa de lavado en un medio acuoso acidificado es una opción habitual en el estado de la técnica para la eliminación del material mineral de la cáscara.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 6 de la solicitud carece de actividad inventiva. (Art. 8 de LP).