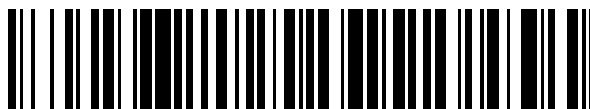


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 420**

51 Int. Cl.:

C01B 32/342 (2007.01)

C01B 32/30 (2007.01)

C01B 32/384 (2007.01)

B01D 53/02 (2006.01)

F02M 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2008** **PCT/NL2008/050497**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2017** **WO2009011590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2008** **E 08779043 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017** **EP 2183186**

54 Título: **Proceso para la preparación de carbón activado químicamente**

30 Prioridad:

19.07.2007 EP 07112806

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:

CABOT NORIT NEDERLAND B.V. (100.0%)
Nijverheidsweg-Noord 72
3812 PM Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

DE LEEDE, RALPH RICHARD;
STAAL, EDUARDUS GERARDUS JOHANNES;
RODGERS, MICHAEL y
REIMERINK-SCHATS, WILHELMINA
MARGARETHA THERESIA MARIA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 620 420 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de carbón activado químicamente

La presente invención se refiere a métodos para preparar carbón activado. En particular, esta invención se refiere a nuevos carbonos útiles en la adsorción de vapor ya métodos para la producción de carbonos útiles en la adsorción de vapor. Más particularmente, esta invención se refiere al carbón activado derivado de material carbonoso preparado por conformación y activación química para producir carbón de alta densidad, baja caída de presión, alta dureza, bajo desgaste y alta actividad.

El carbón activado es una forma microcristalina, no grafitica de carbón que ha sido procesada para aumentar la porosidad interna. Los carbonos activados se caracterizan por una gran área superficial específica por lo general en el intervalo de 400 a 2500 m²/g, lo que permite su uso industrial en la purificación de líquidos y gases por adsorción de gases y vapores de gases y de sustancias disueltas o dispersadas a partir de líquidos. Las calidades comerciales de carbón activado se designan como adsorbentes ya sea en fase gaseosa o en fase líquida. Los carbonos en fase líquida generalmente pueden ser pulverulentos, granulares o conformados y los carbonos adsorbentes en fase gaseosa son gránulos duros o pellas conformadas duras, relativamente sin polvo.

El carbón activado es ampliamente utilizado en la industria en la purificación de líquidos y gases. Por ejemplo, un gas que se va a purificar se hace pasar a través de un lecho de carbón activado granular. A medida que el gas pasa a través del lecho de carbón activado, las moléculas de impurezas en el gas son adsorbidas sobre la superficie del carbón activado.

El carbón activado también se utiliza en la industria para el almacenamiento y recuperación de componentes valiosos. Por ejemplo, se hace pasar un gas con un componente valioso a través de un lecho de carbón activado granular. Cuando el lecho se ha saturado, el componente adsorbido se recupera por desorción utilizando un gas portador que pasa contra corriente a través del lecho de carbón activado o disminuyendo la presión.

El área superficial disponible de carbón activado depende de su volumen de poro. Dado que el área superficial por unidad de volumen disminuye a medida que aumenta el tamaño de poro individual, se maximiza el área superficial grande maximizando el número de poros de dimensiones muy pequeñas y/o minimizando el número de poros de dimensiones muy grandes. Los tamaños de poro son definidos por la International Union of Pure and Applied Chemistry como microporos (anchura de poro <2 nm), mesoporos (anchura de poro de 2-50 nm) y macroporos (anchura de poro >50 nm). Los microporos y los mesoporos contribuyen a la capacidad de adsorción del carbón activado; mientras que los macroporos reducen la densidad y pueden ser perjudiciales para la eficacia adsorbente del carbón activado, sobre una base de volumen de carbón.

La capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción dependen en gran medida del área superficial interna y de la distribución del tamaño de poro en relación con las dimensiones del adsorbato a eliminar. Para la purificación, la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción deben ser lo más altas posible. Los carbonos convencionales basados en lignocelulosa activados químicamente presentan generalmente más mesoporosidad que el carbón activado con vapor. Por otra parte, el carbón activado con vapor (por lo general, gas) generalmente presenta más microporosidad.

La velocidad de desorción de un carbón activado depende en gran medida del área superficial interna y de la distribución del tamaño de poro. Para la adsorción pura se alcanza una capacidad de adsorción óptima maximizando el número de poros con dimensiones lo suficientemente grandes como para encerrar las moléculas de adsorbato a eliminar. Un ajuste óptimo entre la dimensión del adsorbato y la dimensión de los poros aumenta no sólo la capacidad de adsorción, sino que también aumenta las fuerzas físicas de adsorción, evitando la desorción. Sin embargo, para la recuperación de los componentes, se desean formas de adsorción tan bajas como sea posible para mejorar el proceso de desorción. Por lo tanto, para la recuperación de componentes, la distribución del tamaño óptimo de los poros es un compromiso entre los poros que da una alta capacidad de adsorción inicial y poros que dan una adsorción de reposo bajo como una consecuencia de una alta capacidad de desorción.

Se han comercializado diferentes aplicaciones relativas a la recuperación de componentes de líquidos y gases. Una de las aplicaciones es la recuperación de vapor de combustible del tanque de combustible en automóviles en dispositivos de control de pérdidas por evaporación (ELCD) para evitar la emisión de vapor de combustible al medio ambiente. En esta aplicación, el vapor de combustible emitido desde el depósito de combustible se adsorbe sobre carbón activado durante la conducción a baja velocidad y durante el estacionamiento. El vapor de gasolina adsorbido es desorbido contra corriente (purgado) durante la conducción a mayor velocidad y aerodinámico al motor y quemado. Al desorber la capacidad de adsorción de vapor de gasolina adsorbida, vuelve a estar disponible nuevamente para el siguiente ciclo de conducción lento y estacionamiento. La capacidad de adsorción disponible después de la purga se denomina "capacidad de trabajo". Otras aplicaciones de recuperación conocidas son la recuperación de vapores de depósitos de almacenamiento de combustible y filtros usados para la adsorción de vapores durante el reabastecimiento a bordo.

Para la aplicación ELCD se utiliza butano como componente del modelo y se especifica el carbón en la capacidad de trabajo del butano (BWC). Mediante la desorción de la contra corriente de la gasolina a la dirección de adsorción, el sitio de salida del filtro tiene la adsorción de reposo más baja de todo el filtro minimizando la emisión desde la salida durante el siguiente ciclo de adsorción. Esta emisión también se conoce como "sangrado".

5 Para la aplicación en fase gaseosa, también es importante la caída de presión, la dureza y el desgaste, junto a la distribución óptima del tamaño de los poros. La caída de presión debe ser tan baja como sea posible. La caída de presión disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula. Sin embargo, la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción disminuyen a medida que aumenta el tamaño de partícula. Si es deseable una alta tasa de adsorción y desorción, es necesario un compromiso. Una dureza alta y un desgaste bajo son necesarias para prevenir el deterioro del adsorbente de carbón durante una estancia de muchos años en un filtro, especialmente en aplicaciones de recuperación. Los carbones conformados como extrudidos se pueden producir con un diámetro óptimo y una alta dureza y un desgaste bajo

15 El carbón activado comercial generalmente se ha fabricado a partir de material de origen vegetal, tal como madera (madera dura y madera blanda), mazorcas de maíz, algas marinas, granos de café, cáscaras de arroz, huesos de fruta, cáscaras de nuez, por ejemplo, de coco y desechos como el bagazo y la lignina. El carbón activado también se ha hecho de turba, lignito, carbones blandos y duros, alquitranes y brea, asfalto, residuos de petróleo y negro de carbón.

20 La activación de la materia prima se realiza por uno de dos procesos distintos: 1) activación química, o (2) activación de gas. Para la producción a gran escala, el vapor se usa normalmente como gas en la activación de gas. La porosidad efectiva del carbón activado producido por activación con vapor es el resultado de la gasificación del carbón a temperaturas relativamente altas (después de una carbonización inicial de la materia prima), pero la porosidad de los productos químicamente activados generalmente se crea mediante reacciones de deshidratación/condensación química que se producen a temperaturas significativamente inferiores.

25 La activación química por lo general se lleva a cabo comercialmente por impregnación del precursor del material carbonoso con un agente de activación química, y la mezcla se calienta a una temperatura de 350°C-700°C. Los agentes de activación química reducen la formación de alquitrán y otros subproductos, aumentando así el rendimiento.

La activación química del carbón sólo es posible para los materiales carbónicos que tienen suficiente contenido de oxígeno e hidrógeno, es decir, al menos 25% (átomo) de oxígeno y 5% de hidrógeno. Esto significa que los materiales de carbón regulares no pueden ser activados químicamente en cualquier medida útil.

30 En DE 4416576 C se describe un proceso para preparar carbón activo globular, en donde se forma una mezcla de materia prima carbonosa, carbón, celulosa, una mezcla de sales que contiene al menos una sal de litio y un aglutinante de resina auto endurecible en glóbulos, seguido por endurecimiento y carbonización. No se produce ninguna activación química en este proceso. Además, se utilizan aquí componentes no deseados que no añaden a las propiedades útiles del carbón activado de la invención, tales como carbón graso o aglutinante de resina.

35 El carbón activado químicamente, en virtud de sus materias primas y proceso de fabricación, tiende a ser de baja densidad con una estructura de mesoporo altamente desarrollada, opcionalmente combinada con una estructura de microporos grandes desarrollados. Para los procesos de recuperación en fase gaseosa es importante una alta capacidad de adsorción combinada con una velocidad de desorción rápida y una alta capacidad de desorción, para lo cual se requiere una gran estructura de microporos altamente desarrolla. La estructura de microporos altamente desarrollada es una característica deseable, mientras que la baja densidad es una desventaja de cualquier forma granular de carbono activado químicamente. El éxito de cualquier proceso para fabricar carbón granular químicamente activado está dictado por su capacidad para combinar la retención de la naturaleza microporosa y mesoporosa con el desarrollo de una alta densidad por minimización de la macroporosidad, lo que no contribuye a la eficacia adsorbente.

Por lo tanto, la estructura de poros del carbón con su área superficial inherente es de suma importancia para determinar la eficacia del carbón activado como un adsorbente.

45 Sin embargo, en el caso del carbón activado granular, la densidad es también una característica importante de la eficacia del adsorbente, ya que la aplicación de carbón activado granular está invariablemente en forma de un lecho estático de tamaño volumétrico fijo.

50 El método normal utilizado para determinar el rendimiento de un carbón activado granular para purificación es el peso de material que puede adsorber, por unidad de volumen de carbón activado hasta la ruptura. Para la recuperación es importante determinar el peso del material que puede desorber por unidad de volumen de carbón activado.

Este ensayo se lleva a cabo normalmente colocando un volumen de carbón activado en un tubo U estándar y haciendo pasar un vapor a través del lecho de carbón activado seguido opcionalmente por desorción del material adsorbido.

El carbón se pesa antes y después de este proceso y la diferencia proporciona el peso de la sustancia adsorbida o desorbida por el carbón.

- La materia prima normalmente utilizada en la producción de carbón activado químicamente es un material vegetal carbonoso tal como madera que se ha molido a un tamaño de partícula de aproximadamente 2-5 mm. El carbón activado cuando se produce es molido generalmente en forma de polvo para su uso en la purificación líquida. Para el uso en la purificación de gases, el carbón activado puede ser molido (por ejemplo, malla 10*35) o el carbón activado puede conformarse en pellas de diversos tamaños, opcionalmente utilizando un aglutinante antes o después de la activación. Los carbones conformados y especialmente los extrudidos muestran una baja caída de presión, una alta dureza y un desgaste bajo
- En US 4,677,086 se ha descrito la unión de carbón activado en materiales extrudidos utilizando un aglutinante inorgánico. En el método descrito, es necesario una etapa separada para producir productos extrudidos. Los carbones activados producidos de esta manera han sido limitados en BWC.
- En EP-A 557 208 también se ha descrito un proceso de activación química de un material granular utilizando madera como material de partida. De acuerdo con este proceso, el polvo de madera se mezcla con ácido fosfórico. Después de mezclar la plastificación tiene lugar durante el calentamiento a la temperatura de activación. Por regulación el perfil de temperatura, se produce una plastificación adicional. Este documento describe métodos para manipular y utilizar la plastificación para aumentar el rendimiento del producto (mayor capacidad de trabajo de butano, BWC). La plastificación se lleva a cabo en una etapa separada. Después de la plastificación, el material se forma por ejemplo por esferonización o por extrusión. Para la extrusión se muele el material plastificado. El material debe ser lo suficientemente "blando" para conformación como extrusión. Después de la conformación el material se activa.
- En US 5,538,932 se adiciona un aglutinante activable antes de la extrusión y activación para producir un carbón activado con mayor dureza e integridad física.
- En EP-A 423 967 se describe un proceso para producir carbón activado directamente mediante la activación química de un material granular conformado que contiene una materia prima vegetal de alta lignina. De acuerdo con este proceso, la materia prima vegetal molida, tal como polvo de semilla de aceituna se mezcla con ácido fosfórico, conformado por extrusión, secado y activación.
- Los carbones de fase gaseosa de la técnica anterior descritos en US 4,677,086 y EP-A 423 967 han sido satisfactorios para volúmenes limitados de vapores emitidos desde el depósito de combustible. Debido a las inminentes regulaciones ambientales que requieren la captura de mayores cantidades de emisiones de vapor de combustible, se prevé que el volumen de estos vapores adicionales, combinado con las limitaciones de espacio y las consideraciones económicas que limitan la expansión del tamaño de los sistemas de envase, necesitarán carbones activos con densidades superiores, actividades superiores y capacidades de trabajo volumétricas superiores que las reveladas por esta técnica anterior.
- Las regulaciones ambientales inminentes requieren la captura de mayores cantidades de vapor de combustible dando emisiones más bajas como consecuencia de la ruptura en combinación con una emisión más baja como consecuencia del sangrado del vapor de combustible del carbón en el punto de salida del filtro después de la purga. Las propiedades del carbón que dan un sangrado más bajo también muestran un menor envejecimiento. Un menor envejecimiento tiene como consecuencia una vida útil más larga del filtro de carbón, lo cual es importante para asegurar que cumplan los requisitos de emisión también después de conducir 100.000 millas o más.
- Los carbones de fase gaseosa de la técnica anterior descritos en EP-A 557 208 y US 5,538,932 se producen satisfactoriamente para grandes volúmenes de vapores emitidos desde el depósito de combustible. La captura de grandes volúmenes ha sido a costa del sangrado que produce un vapor de emisión más alto del carbón en el punto de salida del filtro después de la purga.
- Los carbones de fase gaseosa de la técnica anterior descritos en US 4,677,086, EP-A 557 208 y US 5,538,932 se producen de acuerdo con procesos extensivos de etapas múltiples que hacen que el proceso de producción para estos carbonos sea costoso. En US 4,677,086 se produce un carbón activado de acuerdo con un proceso aplicado para la producción de polvos o carbones quebrados. El carbón activado en polvo se une con un aglutinante y se trata térmicamente a alta temperatura. En EP-A 557 208 y US 5,538,932 se tiene que llevar a cabo una etapa de plastificación separada después de mezclar la materia prima con ácido fosfórico antes de dar forma al secado y activación.
- Los carbones de fase gaseosa de la técnica anterior descritos en EP-A 423 967 se producen de acuerdo con un proceso de etapas limitados haciendo que el proceso de producción de estos carbonos sea menos costoso. Después de mezclar la materia prima con ácido fosfórico, se conforma el material mezclado, seguido directamente por secado y activación.
- Para que se pueda practicar, la forma de los extrudidos tiene que permanecer intacta durante todas las etapas del proceso después de la extrusión y no sudar el ácido fosfórico, pegando las partículas juntas formando grumos grandes, que son difíciles de activar. Los grumos grandes no son adecuados para procesos en fase gaseosa debido a una disminución de la cinética, causada por el área superficial externa baja de las partículas y por una gran fracción de huecos, provocando una baja densidad y flujos de fugas como consecuencia de la forma irregular. Este fenómeno

dificulta el uso de la madera en estos procesos. El uso de un agente menos activante en relación con la materia prima vegetal no es posible debido a la capacidad de extrusión de la mezcla. Por lo tanto, la relación materia prima/agente activador no es flexible para ajustar y esto limita la optimización del producto y la capacidad del proceso.

5 Existe necesidad de carbones activados mejorados adicionalmente, especialmente con respecto al sangrado de vapores orgánicos, capacidad, características de envejecimiento, procesabilidad, flexibilidad y rendimiento.

La invención se basa en el hallazgo sorprendente de que el uso de una combinación de partículas de madera, por una parte, y, por otra parte, un material vegetal joven, tal como cáscaras y granos, da como resultado una mejora sinérgica de una serie de las propiedades del carbón activado.

10 Esta solicitud describe un carbón activado químicamente, basado en una combinación de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado seleccionado entre el material de granos o cáscaras, en una relación en peso entre 10-90 a 90-10, preferiblemente entre 15-85 y 90-10, que además opcionalmente contiene un aglutinante, habiéndose activado químicamente dicho carbón utilizando ácido fosfórico o cloruro de cinc.

15 El aglutinante está preferiblemente presente en una concentración de hasta 35% en peso, basado en el peso de dicha combinación de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado más aglutinante. Si está presente, la concentración preferiblemente es de al menos 5% en peso, basado en el peso de dicha combinación de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado más aglutinante.

20 La invención se refiere a un proceso de producción de este carbón activado químicamente. Este proceso para producir un carbón activado químicamente comprende las etapas de: proporcionar un material de partida en forma de una mezcla de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado a partir de material de grano y material vegetal carbonoso triturado a partir de material de cáscara y opcionalmente un aglutinante, en donde la relación en peso de las partículas de madera al material vegetal carbonoso triturado en dicha mezcla está entre 10-90 y 90-10; mezclar dicho material de partida con un agente de activación química, seleccionado entre ácido fosfórico y cloruro de zinc, para impregnar las partículas con el agente de activación química; pelletizar (conformar) dicha mezcla que comprende el agente de activación química; someter dicha mezcla conformada a un tratamiento térmico, que comprende calentar la mezcla conformada para eliminar el agua y otros constituyentes volátiles presentes para consolidar la naturaleza granular; y carbonizar las partículas tratadas, preferiblemente a una temperatura desde 350 a 700°C, en particular de 400 a 650°C. No es necesario una etapa de plastificación previa al tratamiento térmico separado antes de la conformación.

30 La relación en peso de partículas de madera con el material vegetal carbonoso triturado está usualmente entre 10-90 a 90-10.

Si está presente, la concentración del aglutinante es usualmente hasta 35% en peso, basado en el peso total antes de la activación, preferiblemente 5-35% en peso. Como material aglutinante se utiliza preferiblemente un aglutinante activable, tal como compuestos de lignina o de lignina.

35 Tal método para preparar carbón activado de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para preparar carbón activado.

La invención se refiere además al uso de un carbón activado tal como se produce de acuerdo con la invención, en un dispositivo de control de pérdidas por evaporación.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que la invención proporciona una forma de obtener carbón activado químicamente de una manera sencilla, utilizando la madera como materia prima combinada con un material vegetal carbonoso triturado o un aglutinante, manteniendo al mismo tiempo una buena capacidad de trabajo, y mejorar la estabilidad de la forma (baja tendencia de las pellas a pegarse juntas) en comparación con un proceso comparable en donde el carbón activado se prepara a partir de sólo material de madera.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso combinado de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado o aglutinante da como resultado un carbón activado mejorado, más en particular con respecto a las propiedades de adsorción, tales como capacidad de trabajo y procesamiento en partículas finales para uso en diversos procesos, más en particular en dispositivos para reducir la emisión de vapor de los vehículos (dispositivos de control de pérdidas por evaporación). En particular, el uso de una combinación de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado, más opcionalmente aglutinante, puede incluso proporcionar un efecto sinérgico con respecto a la capacidad de trabajo.

50 Más en particular, se ha encontrado que el aumento de la cantidad de partículas de madera en la mezcla con material de semilla o grano triturado, da como resultado una gran mejora de las propiedades, manteniéndose esta mejora en todo el intervalo de la relación en la mezcla.

Otra ventaja reside en el aumento de la flexibilidad en la selección de los materiales de partida, lo que hace posible, al tiempo que se mantienen las buenas propiedades del producto, seleccionar la combinación de materiales más barata, dependiendo de la situación del mercado.

- 5 Una propiedad importante del carbón activado de la invención es la medida de sangrado y envejecimiento, que se determina sobre la base de la capacidad para retener el butano. El valor de la misma es preferiblemente inferior a 7.5 g/100 g, según se determina de acuerdo con ASTM D5228.

Las materias primas utilizadas en la producción de carbón activado químicamente de la invención son, por una parte, madera. Preferiblemente, las partículas de madera se seleccionan de astillas de madera, polvo de aserrín y harina de madera.

- 10 Por otra parte, la cáscara de nuez, semilla de fruta y grano, y en particular, semilla de aceituna, cáscara de almendra y cáscara de coco son especialmente útiles como el segundo componente de la mezcla. Estos materiales también se utilizan preferiblemente en forma triturada, como virutas o harina.

El tamaño de partícula de la madera y otras partículas se pueden seleccionar dentro de intervalos amplios.

- 15 En particular, el tamaño de partícula de los materiales vegetales triturados se puede caracterizar por un máximo del 5% en peso que tiene un tamaño inferior a 1 μm y al menos un 95% en peso que tiene un tamaño inferior a 750 μm . Más en particular, como máximo, el 5% en peso puede tener un tamaño inferior a 1 μm y al menos el 95% en peso tiene un tamaño inferior a 500 μm .

- 20 En particular, el tamaño de partícula de los materiales de partículas de madera se puede caracterizar por un máximo del 5% en peso que tiene un tamaño inferior a 1 μm y al menos un 95% en peso que tiene un tamaño inferior a 750 μm . Más en particular, como máximo, el 5% en peso puede tener un tamaño inferior a 1 μm y al menos el 95% en peso tiene un tamaño inferior a 500 μm .

Para la mezcla, los tamaños de las partículas se eligen preferiblemente para proporcionar una alta densidad y buenas propiedades de procesamiento, en particular con respecto al bajo encogimiento por plastificación.

- 25 Las partículas se mezclan con el agente de activación química, preferiblemente como una solución acuosa. Este agente se basa en ácido fosfórico o cloruro de zinc, preferiblemente ácido fosfórico. El ácido fosfórico preferido es un ácido ortofosfórico acuoso al 50-86%, por ejemplo, un ácido ortofosfórico acuoso al 60-80%. El agente de activación química no contiene sales de litio.

- 30 El agente de activación química se adiciona a la combinación de partículas de madera y material vegetal carbonoso triturado en una relación en peso de entre 1:1 y 3:1, respectivamente, y preferiblemente una relación de entre 1.5: 1 y 2.2: 1.

Se debe observar que la mezcla preferiblemente consiste únicamente en las partículas de madera, material vegetal carbonoso triturado seleccionado entre material de granos o cáscaras, en una relación en peso de entre 10-90 a 90-10, aglutinante, agente de activación química, agua y aglutinante opcional.

- 35 La mezcla se conforma especialmente por extrusión para obtener extrudidos duros y que se pueden procesar con diámetros entre 1.5 y 5 mm.

- 40 A continuación, preferiblemente, la mezcla se calienta para plastificar el material de madera dentro de los extrudidos, mientras que el material vegetal actúa como una plantilla que evita la exudación. Este calentamiento es preferible a una temperatura final de entre 100 y 200°C, en particular durante una duración de entre 10 y 50 minutos. Durante este tratamiento el material se plastifica y se seca. Posteriormente se carboniza a una temperatura apropiada para esto, tal como una temperatura de entre 350 y 700°C.

Después de la activación, el carbón activado preparado de acuerdo con el método de la presente invención es muy duro con un desgaste bajo y con una baja caída de presión

- 45 El carbón activado preparado de acuerdo con el método de la presente invención es especialmente adecuado para uso en procesos de adsorción, más en particular aquellos procesos en donde se tiene que obtener una alta capacidad de adsorción dentro de un volumen relativamente pequeño. Debido a la mayor capacidad por volumen, el material se puede utilizar para mejorar los procesos de adsorción.

- 50 Una realización especialmente importante es el uso en dispositivos de control de pérdidas por evaporación, por ejemplo, como se describe en las Patentes de los Estados Unidos 6,866,699 y 6,540,815. Una realización muy interesante de la presente invención reside en que el carbón se utiliza por una parte como un extrudido en la primera etapa del dispositivo de acuerdo con la primera patente y a continuación, en forma de un monolito en la segunda etapa de la misma.

La invención se ha elucidado ahora sobre la base de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 A escala de laboratorio, se mezcló materia prima vegetal (VM), que tiene un intervalo de tamaño de partícula 5% en peso <10 μm y 95% en peso <500 μm en diversas proporciones con materia prima de madera (WM), que tiene un intervalo de tamaño de partícula de 5% en peso <10 μm y 95% en peso <500 μm . Se adicionó una solución acuosa de ácido fosfórico (PA) al 65% en una relación de 1:1.4 hasta 1:2.1 dependiente de los usos de la materia prima. La mezcla se mezcló, seguida por extrusión. Los extrudidos consistentes en VM, WM y ácido fosfórico se calentaron a 150°C, durante 35 minutos, seguido de carbonización
- 10 Durante la carbonización a 430°C hasta 470°C, durante 20 minutos, la mezcla se activa. Después de la carbonización, el carbón se lava para recuperar el ácido fosfórico. Como VM se ha utilizado la harina de semilla de aceituna (OSF) o la harina de cáscara de coco (CSF). Como WM se ha utilizado harina de madera blanda (SWF), harina de madera dura (HWF) y harina de madera residual (WWF). Para que sea factible, la forma de los extrudidos tiene que estar intacta durante todas las etapas del proceso después de la extrusión y no pegarse juntas formando grumos grandes, que son
- 15 bastante difíciles de activar. Los grumos grandes no son adecuados para procesos en fase gaseosa debido a una disminución de la cinética causada por la baja área superficial externa de las partículas y por una gran fracción de huecos, provocando una baja densidad y flujos de fugas como consecuencia de la forma irregular. Utilizando diferentes tipos de VM y WM se evaluó el carbón activado sobre la capacidad de proceso y sobre la estabilidad de la forma. En la Tabla 1, se han dado los resultados de los mismos.

20

Tabla 1

Materia prima	Escala	Capacidad del proceso
100% de OSF	Lab	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
25% SWF/75% de OSF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
50% SWF/50% de OSF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
75% SWF/25% de OSF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
20% de HWF/80% de OSF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
50% de HWF/50% de OSF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
25% de WWF/75% de OSF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
100% de CF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
20% de CF/80% de HWF	Lab.	Factible, los extrudidos no se pegan entre sí
100% de HWF	Lab.	No factible, los extrudidos se pegaron entre sí, formando un gran grumo pegado a la pared del horno
100% de SWF	Lab.	No factible, los extrudidos se pegaron entre sí, formando un gran grumo pegado a la pared del horno

Ejemplo 2

- 25 Se han llevado a cabo tres series de experimentos con 100% de OSF y con OSF sustituido por SWF. Cada serie de experimentos se ha llevado a cabo bajo las mismas condiciones de proceso. Las series se han producido utilizando diferentes lotes OSF y SWF, con diferentes relaciones de OSF/SWF, con PA puro o con PA recuperado y en diferente escala. Se han producido muestras pequeñas en un lote a escala de gramo, se han producido muestras grandes a escala de Kg mezclando un número de lotes de muestra pequeños. Las condiciones del proceso estaban dentro de los intervalos como se mencionó en el ejemplo 1. En la tabla 2 se han dado los resultados de la misma para BWC y capacidad para retener.

Sorprendentemente, los resultados muestran un aumento en BWC para mezclas de OSF/WF en comparación con 100% de OSF-carbón.

El sangrado y el envejecimiento tienen una relación con la capacidad para retener. El sangrado se menciona como una propiedad importante para cumplir con los requisitos LEVII para automóviles. El envejecimiento es la disminución de la capacidad de trabajo (WC) en el tiempo para los carbones aplicados en un filtro en un coche durante un gran número de ciclos de estacionamiento/conducción. Sorprendentemente, los resultados muestran una disminución considerable en la capacidad para retener de las mezclas de OSF/SWF en comparación con el 100% de OSF-carbón.

Un mayor contenido de SWF en la mezcla de OSF/SWF eleva el efecto sobre el aumento de BWC y la disminución de capacidad para retener

Tabla 2: Sustituciones de OSF por diferentes tipos y diferentes contenidos de SWF

Tamaño de la muestra	Conc. PA	Temp de activación	VM	WM	Relación VM/WM	BWC	Capacidad para retener el butano
	%	K				g/100 cm ³	g/100 g
Pequeño	65R	450	OSF1		100/0	10.2	4.8
Pequeño	65R	450	OSF1	SWF1	75/25	10.6	3.3
Grande	65R	430-470	OSF1		100/0	11.2	5.0
Grande	65R	430-470	OSF1	SWF1	75/25	11.6	3.9
Pequeño	65P	450	OSF2		100/0	11.7	4.9
Pequeño	65P	450	OSF2	SWF2	20/80	13.1	2.5

Ejemplo 3

Cuatro series de muestras de laboratorio con diferentes tipos de WF se han producido de acuerdo con la receta dada en el ejemplo 1. Como WF ha sido utilizado SWF, HWF y WWF. Las series se han producido con diferentes lotes de OSF y SWF, con diferentes relaciones OSF/WF y con PA puro o con PA recuperado. En la tabla 3 se han dado los resultados para BWC y capacidad para retener. Junto a SWF también se puede usar HWF y WWF para reemplazar OSF.

Tabla 3: Sustituciones de OSF por diferentes tipos y diferentes contenidos de WM

PA	Material vegetal (VM)	Material de madera (WM)	Relación VM/WM	BWC	Capacidad para retener el butano
				g/100cm ³	g/100g
65R	OSF1		100/0	10.2	4.8
65R	OSF1	SWF1	75/25	10.6	3.3
65R	OSF1		100/0	10.2	4.8
65R	OSF1	WWF	75/25	12.7	4.3
65P	OSF2		100/0	11.7	4.9
65P	OSF2	SWF2	20/80	13.1	2.5
65P	OSF2		100/0	11.7	4.9
65P	OSF2	HWF	80/20	12.7	3.2

65P	OSF2	HWF	50/50	13.4	2.9
-----	------	-----	-------	------	-----

Ejemplo 4

Se han producido muestras de laboratorio con diferentes tipos de VM de acuerdo con la receta dada en el ejemplo 1. Como material VM se ha elegido CSF en lugar de OSF. En la tabla 4 se han dado los resultados de BWC y capacidad para retener. Los resultados dados en la tabla 4 muestran las mismas tendencias. El reemplazo de una parte de la CSF por WF da un aumento en BWC y una disminución en la capacidad para retener como se observó para experimentos con OSF

Tabla 4: Sustitución de OSF por CSF

Material vegetal (VM)	Material de madera (WM)	Relación VM/WM	BWC	Capacidad para retener el butano
			g/100cm ³	g/100g
CSF		100/0	11.0	4.9
CSF	HWF	20/80	12.9	3.2

Ejemplo 5

A escala completa se ha llevado a cabo un ciclo de producción de 2 toneladas. El ensayo comenzó con la producción de carbón activado consistente en 100% de harina de semilla de aceituna (OSF). La OSF que tiene un intervalo de tamaños de partícula de 5% en peso <10 µm y 95% en peso <300 µm se mezcló con una solución acuosa de ácido fosfórico acuoso al 65% en una relación de 1:1.4. La mezcla se mezcló, seguida por extrusión. Para producir carbón activado, los extrudidos se calentaron a 150°C hasta 35 minutos, seguido por carbonización a 430°C a 500°C hasta 35 minutos. Después de la carbonización se lava el carbón. La operación se continúa reemplazando el 25% de la OSF por la harina de madera blanda (SWF). Por lo tanto, se mezcló la OSF que tenía un intervalo de tamaño de partícula 5% en peso <10 µm y 95% en peso <300 µm con SWF blanda al 25% con un intervalo de tamaño de partícula de 5% en peso <10 µm y 95% en peso <300 µm. Se adicionó una solución acuosa de ácido fosfórico acuoso al 65% en una relación de 1:2 y la mezcla se mezcló, seguida de extrusión. Para producir carbón activado, la mezcla de productos extrudidos consistente en OSF, SWF y ácido fosfórico se calentaron a 150°C hasta 35 minutos, seguido por carbonización a 430°C a 500°C hasta 35 minutos. Después de la carbonización, el carbón se lavó para recuperar el ácido fosfórico. El carbón activado se evaluó sobre la capacidad del proceso y sobre la estabilidad de la forma. El reemplazo del 25% de la OSF por SWF es muy factible a escala completa. Los extrudidos no se pegaron entre sí. En la tabla 5 se han dado los resultados para BWC y capacidad para retener para la producción a escala completa comenzando con 100% de OSF y terminando con 75% de OSF y 25% de SWF. Los resultados muestran un aumento en la BWC y una disminución en la capacidad para retener como se predice por el laboratorio. Como consecuencia de la sustitución de OSF por SWF.

Los resultados de la muestra de laboratorio, producida con ácido de planta y la misma materia prima como se utiliza para el experimento a gran escala, han estado implicados en la tabla 5. Los carbones activados producidos a escala completa muestran una BWC más alta y una mayor capacidad para retener que la escala de laboratorio producida. Vista la diferencia en BWC entre escala de laboratorio y muestras a escala completa de una BWC de más de 15 debe ser factible a escala completa vistos los resultados de laboratorio

Tabla 5: experimentos a gran escala con mezclas OSF-SWF

	Material vegetal (VM)	Material de madera (WM)	Relación VM/WM	BWC	Capacidad para retener el butano
				g/100cm ³	g/100g
Prueba completa 2007	OSF1		100/0	11.9	7.4
Prueba completa 2007	OSF1	SWF1	75/25	13.7	5.4

Prueba de laboratorio	OSF1	SWF1	75/25	11.6	4.1
-----------------------	------	------	-------	------	-----

Las muestras de producción a escala completa se han ensayado sobre la dureza del bolígrafo de punta fina de acuerdo con NSTM4.04, cuyo método de prueba se basa en ASTM D 3802-79. Los resultados se dan en la tabla 6. Los resultados no muestran diferencia en BPH reemplazando OSW por SWF

5 Tabla 6: Muestras a escala completa de BPH

	Material vegetal (VM)	Material de madera (WM)	Relación VM/WM	BPH
				%
Prueba completa 2007	OSF		100/0	83
Prueba completa 2007	OSF	SWF	75/25	83

Ejemplo 6

Las muestras de laboratorio con diferentes fracciones WM y VM se han mezclado antes de la extrusión. Las otras condiciones del proceso se han descrito en el ejemplo 1. Los resultados se dan en la tabla 7. El experimento con WM (5% <25 mm; 95 <600 mm) fue factible pero la extrusión fue más difícil que con una fracción más fina

10

Tabla 7: fracciones de partículas diferentes

Material vegetal (VM)	Material de madera (WM)	Relación VM/WM	BWC	Capacidad para retener el butano
OSF	WF		g/100cm ³	g/100g
5%<8.3 µm ; 95%<150 µm	5%<25 µm; 95%<600 µm	80/20	13.0	3.9
5%<8.3 µm ; 95%<150 µm	5%<8.1 µm ; 95%<336 µm	80/20	12.7	3.2
5%<8.3 µm ; 95%<150 µm	5%<5.1 µm ; 95%<182 µm	50/50	13.4	2.9
5%<250 µm ; 95% <560 µm	5%<7.2 µm ; 95%< 160 µm	80/20	Difícil de extrudir	
5%<250 µm ; 95% <560 µm	5%<8.1 µm ; 95%<336 µm	80/20	Difícil de extrudir	

Los resultados muestran que las limitaciones en la distribución del tamaño de partícula (PSD) de VM y WM son importantes en relación con la capacidad de procesamiento. Especialmente el material VM demasiado grueso muestra problemas durante la extrusión

15

Ejemplo 7

Se han producido muestras de laboratorio con adición de aglutinantes a la mezcla de extrusión de acuerdo con la receta dada en el ejemplo 1. Como aglutinante se ha elegido el lignosulfonato. La concentración de lignosulfonato fue del 20%. Las muestras de producción a escala de laboratorio han sido probadas en dureza del bolígrafo de punta fina de acuerdo con NSTM4.04, cuyo método de prueba se basa en ASTM D 3802-79. Los resultados se dan en la tabla 9.

20

Los resultados muestran un aumento de BPH. Sin embargo, con un contenido tan alto de LS la BWC disminuye

Tabla 8: La adición de lignosulfonato como aglutinante

ES 2 620 420 T3

Material vegetal (VM)	Material de madera (WM)	Relación VM/WM	Relación LS/(VM + WF)	BPH	BWC	Capacidad para retener el butano
				%	g/100cm ³	g/100g
OSF1	HWF3	50/50	0	69	13.4	2.9
OSF1	HWF3	50/50	20	90	9.6	4.0

Reivindicaciones

1. Proceso para producir un carbón activado químicamente, proceso que comprende las etapas de:

5 proporcionar un material de partida en la forma de una mezcla de partículas de madera, materiales vegetales carbonosos triturados seleccionados de grano, semilla de fruto o material de cáscara y opcionalmente aglutinantes, en donde la relación en peso de las partículas de madera con el material vegetal carbonoso triturado en dicha mezcla está entre 10-90 y 90-10; mezcla de dicho material de partida con un agente de activación química seleccionado entre ácido fosfórico y cloruro de zinc, para impregnar las partículas con dicho agente de activación química; conformar dicha mezcla; someter dicha mezcla conformada a un tratamiento térmico, que comprende calentar la mezcla conformada para eliminar el agua y otros constituyentes volátiles presentes para consolidar la naturaleza granular; y carbonizar las partículas tratadas, preferiblemente a una temperatura de 350°C a 700°C.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de activación químico es ácido fosfórico.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde dicho ácido fosfórico es 50-86% de ácido ortofosfórico acuoso.

15 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el ácido fosfórico se adiciona a la mezcla en una relación en peso de entre 1.0:1 y 3:1, respectivamente, y preferiblemente una relación entre 1.5: 1 y 2.2:1, basado en el peso de las partículas de madera y del material vegetal carbonoso triturado.

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el tratamiento térmico comprende calentar a una temperatura de entre 50°C y 200°C.

20 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la carbonización comprende calentar a una temperatura de entre 350°C y 700°C, durante una duración de entre 10 y 60 minutos.

7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el dicho material vegetal carbonoso triturado se ha seleccionado de semilla de aceituna, cáscara de almendra y cáscara de coco.

25 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde como máximo el 5% en peso del material vegetal carbonoso triturado está formado por partículas que tienen un diámetro de menos de 1 µm y al menos 95% en peso del material vegetal carbonoso triturado está formado por partículas que tienen un diámetro de menos de 750 µm, preferiblemente menos de 500 µm.

30 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde como máximo el 5% en peso de las partículas de madera está formado por partículas que tienen un diámetro de menos de 1 µm y al menos 95% en peso de las partículas de madera está formada por partículas que tienen un diámetro de menos de 750 µm, preferiblemente menos de 500 µm.

10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el carbón activado tiene una capacidad para retener de butano, según se mide de acuerdo con ASTM D5228, inferior a 7.5 g/100 g de carbón activado.

35 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la relación en peso de partículas de madera con el material vegetal carbonoso triturado está entre 15-85 y 90-10.

12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la relación en peso de partículas de madera con el material vegetal carbonoso triturado está entre 15-85 y 50-50.

40 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde un aglutinante está presente en el material de partida, en una concentración correspondiente a una concentración de hasta 35% en peso, basado en el peso de la combinación de partículas de madera, material vegetal carbonoso triturado y aglutinante, antes de la activación.

14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde un aglutinante está presente en el material de partida, siendo seleccionado dicho aglutinante del grupo que consiste en lignina y compuestos de lignina.

45 15. Uso de un carbón activado producido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en un dispositivo de control de pérdidas por evaporación.