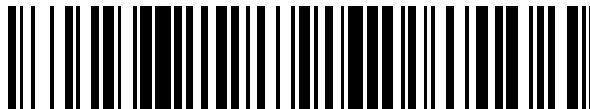


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 249**

21 Número de solicitud: 201830822

51 Int. Cl.:

**C01B 32/186** (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**10.08.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**10.02.2020**

71 Solicitantes:

**VÍLCHEZ GARCÍA, Juan Mateo (100.0%)**  
**C/ CORREGIDOR ESCOFET Nº69, 5ºB**  
**25005 LLEIDA ES**

72 Inventor/es:

**VÍLCHEZ GARCÍA, Juan Mateo**

74 Agente/Representante:

**ALMAZAN PELEATO, Rosa Maria**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE GRAFENO A PARTIR DE BIOGÁS  
PROCEDENTE DE UNA PLANTA DE RESIDUOS GANADEROS.**

57 Resumen:

Se describe un procedimiento para la obtención de grafeno mediante el que se simplifican y se abaratan los procesos convencionales, donde el grafeno se obtiene a partir del biogás procedente de residuos ganaderos o de otro tipo. El procedimiento comprende una etapa previa de filtrado del biogás para obtener metano sustancialmente puro, y las etapas de proceso de introducir placas de cobre en la cámara de un reactor convencional y posterior creación de vacío, estabilización de la presión, calentamiento de la cámara del reactor, estabilización de la temperatura, inyección del metano obtenido en la fase previa con la consiguiente síntesis del grafeno sobre las placas de cobre, enfriamiento de la cámara del reactor, extracción de las placas de cobre con el grafeno depositado sobre las mismas y separación del grafeno mediante lavado de las placas de cobre, estando cada una de las sucesivas fases delimitada por períodos de tiempo previamente establecidos.

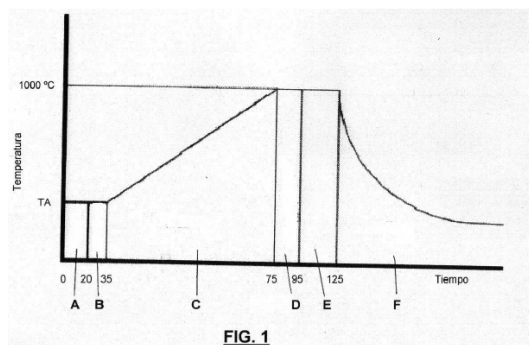


FIG. 1

## DESCRIPCIÓN

### PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE GRAFENO A PARTIR DE BIOGÁS PROCEDENTE DE UNA PLANTA DE RESIDUOS GANADEROS

5

#### **Campo técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de grafeno a partir de biogás procedente de una planta de residuos ganaderos mediante el que dichos  
10 residuos son transformados para su reutilización en otros sectores industriales.

El campo técnico en el que se inscribe la presente invención se encuentra comprendido dentro del sector industrial dedicado a las energías renovables, y más especialmente al aprovechamiento de recursos contaminantes.

15

#### **Antecedentes de la invención**

Tal y como conocen los expertos en la materia, los residuos ganaderos representan un grave problema ecológico e industrial en aquellos países en los que existen cabañas ganaderas, especialmente cabañas de ganado porcino y similares. En el caso del ganado  
20 porcino, la alta concentración de residuos orgánicos generados sobre todo en forma de purines hace que el suelo no pueda absorber el exceso de aporte de elementos tales como nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) con la consiguiente generación de daños productivos y ecológicos. Además, la cantidad limitada de purines que puede absorber un suelo sin que se produzcan filtraciones nocivas al subsuelo y a las aguas subterráneas y la alta capacidad  
25 de fermentación de estos residuos y la emisión a la atmósfera de gases GEI (Gases de Efecto Invernadero), hacen que el problema se multiplique.

Se han propuesto algunas alternativas para la solución del problema planteado por este tipo de residuos como por ejemplo: i) rechazo y vaciado en aguas superficiales, con los  
30 consiguientes efectos contaminantes y antieconómicos dado que se desperdician importantes valores de nutrientes; ii) esparcimiento en tierras agrícolas, con el problema ya comentado de saturación derivada del desequilibrio entre explotaciones ganaderas y disponibilidad en tierras; y, iii) tratamiento del residuo en plantas de procesamiento, homogeneización para su posterior utilización como fertilizantes, la cual es la mejor solución  
35 que hasta ahora se ha dado al problema, aunque no por ello exenta de complicaciones.

Dentro de las diversas alternativas energéticas de origen renovable y la disminución de la cantidad de gases de efecto invernadero, la obtención de biogás constituye una alternativa para múltiples aplicaciones, como por ejemplo para la sustitución de combustibles fósiles y para la valorización energética de residuos orgánicos en zonas urbanas, rurales y agroindustriales. El biogás es una fuente de energía alternativa muy atractiva dado que presenta una disponibilidad energética descentralizada, es decir, que se puede producir en cualquier lugar donde existan fuentes de origen orgánico.

Por otro lado, se conoce también el hecho de producir grafeno a partir de biogás. El grafeno, consistente en una sustancia compuesta por átomos de carbono puro dispuestos siguiendo un patrón hexagonal, fue descubierto en la década de 1930 aunque inicialmente no se le prestó mucha atención debido a que fue considerado como un material inestable, pero que merced a las investigaciones y experimentos realizados con posterioridad, este concepto negativo ha sido desechado hasta el punto de que actualmente está considerado como el material del futuro para muchas aplicaciones, en virtud de las características mecánicas y eléctricas que caracterizan a este material: a igualdad de densidad con el acero, presenta una resistencia del orden de 200 veces superior a la de este último, soportando grandes fuerzas sin deformarse, mientras que sus características eléctricas lo hacen especialmente útil para la fabricación de circuitos integrados y otros componentes, debido a la alta movilidad de los portadores de su estructura y al bajo "ruido". También resulta especialmente indicado para su empleo en medicina dado que se ha descubierto que el óxido de grafeno actúa como agente anticancerígeno ya que se dirige directamente a las células cancerosas.

En la actualidad, se conocen varias técnicas para la producción de grafeno según se menciona a continuación:

- Exfoliación de grafito con cinta adhesiva;
- Deposición desde la fase vapor: "CVD (Chemical Vapor Deposition)"
- Exfoliación con disolventes: "Liquid Phase Exfoliation"
- Mediante descarga de arco eléctrico y generación de plasma
- Oxidación-Reducción

El problema principal que impide la explotación del grafeno a escala industrial es que la producción de grandes muestras es limitada. Además, estas técnicas son complejas y

muy costosas, lo que hace que su empleo sea aún más reducido.

Por lo tanto, existe en el estado de la técnica una necesidad de desarrollar métodos y técnicas que siendo eficaces en cuanto a la producción de grafeno se refiere, reduzcan considerablemente los costes de las instalaciones y de los procesos actualmente utilizados para la obtención de este material y simplifiquen los procesos productivos para una mayor producción de este material..

### **Breve descripción de la invención**

10 La presente invención propone un método de fabricación de grafeno a partir de biogás obtenido en una plata de residuos ganaderos, que simplifica notablemente el proceso productivo, con la consiguiente reducción de costes, y que además potencia la transformación del biogás generado a partir de residuos contaminantes en un producto de alta calidad y múltiples aplicaciones, colaborando con ello a una mejor reaprovechamiento de los residuos contaminantes con la consiguiente mejora en la conservación del medio ambiente.

El procedimiento de fabricación de grafeno conforme a la invención prevé una fase de filtrado del biogás que se usa en el proceso, con vistas a la eliminación de cualquier resto de metales u otros elementos eventualmente presentes en el biogás, lo que permite obtener metano ( $\text{CH}_4$ ) limpio de impurezas, siendo a continuación este metano introducido en un reactor convencional, en cuyos tubos de cuarzo se han introducido previamente placas de cobre (Cu), y tras la introducción de hidrógeno ( $\text{H}^2$ ) y varias fases de calentamiento y estabilización de temperatura y presión, se logra la síntesis del grafeno, después de lo cual se realiza el enfriamiento del reactor y la separación del grafeno y el cobre mediante una etapa de lavado.

### **Breve descripción de los dibujos**

Estas y otras características y ventajas de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada que sigue de una forma de realización preferida de la misma, dada únicamente a título de ejemplo ilustrativo y sin carácter limitativo alguno con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

La Figura 1 es un gráfico que muestra las variaciones de temperatura en función del tiempo, durante las diversas fases del procedimiento de producción del grafeno propuesto por

la presente invención.

### Descripción de una forma de realización preferida

Tal y como se ha mencionado con anterioridad, el gráfico representado en la Figura 1 es un esquema productivo que refleja las diferentes fases del proceso para la síntesis de grafeno a partir de biogás procedente de plantas de residuos, especialmente residuos ganaderos. Este gráfico representa en el eje de abscisas el tiempo expresado en minutos, y en el eje de ordenadas la temperatura alcanzada durante las fases del tratamiento, expresada en grados Celsius (°C).

De acuerdo con la invención, el proceso consta de las etapas que, en sucesión, se describen a continuación:

- 1) En una etapa previa al proceso de producción de grafeno, el biogás procedente de cualquier planta industrial de tratamiento de residuos se somete a una acción de filtrado con la utilización de una membrana selectiva para eliminar metales y otras impurezas innecesarias para la producción del grafeno. Con esta operación se obtiene metano ( $\text{CH}_4$ ) limpio de impurezas, con una pureza que según las mediciones realizadas, alcanza un valor del 99,99%.
- 2) A continuación, se prepara un reactor convencional en cuyos tubos de cuarzo y se han introducido previamente placas de cobre (Cu) y se somete a una primera etapa de vacío, indicada en el gráfico como "A", aplicándose el vacío durante un tiempo previamente establecido que, en una forma de realización preferida es del orden de 20 minutos;
- 3) En la siguiente etapa, indicada en el gráfico como "B", se procede a la inyección de hidrógeno ( $\text{H}^2$ ) en el reactor a razón de  $5 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ , durante un tiempo de alrededor de 15 minutos, y se procede a la estabilización de la presión.
- 4) Una vez realizada la etapa anterior, se procede al calentamiento de la cámara del reactor hasta que ésta alcanza una temperatura del orden de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , como indica la fase "C", durante un tiempo que es del orden de 40 minutos.
- 5) Una vez alcanzada esta temperatura, en la etapa "D" se estabiliza la temperatura en el valor alcanzado en la etapa anterior (del orden de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y se mantiene en dicho valor durante un tiempo de aproximadamente 20 minutos.
- 6) En la etapa "E", se procede a la inyección del metano "puro" obtenido en la etapa previa, con lo que se produce la síntesis del grafeno en un tiempo del orden de 30

minutos y a una velocidad de aproximadamente 45 cm<sup>3</sup>/minuto.

- 7) A continuación, durante la etapa siguiente indicada como "F", se procede a enfriar el reactor con hidrógeno y ventilación mediante Argón (Ar) a razón de unos 1000 cm<sup>3</sup>/minuto, hasta aproximadamente la temperatura ambiente, y una vez enfriado, se extraen las placas de cobre sobre las que está depositado el grafeno.
- 8) Una vez completado el proceso y después de extraídas las placas de cobre portadoras del grafeno, las placas se someten a una operación de lavado para la separación del grafeno. La lámina de grafeno obtenida está lista para su utilización en cualquier aplicación industrial.

Como se comprenderá, el proceso para la producción de grafeno que se acaba de describir es simple, fácil de llevar a cabo en las instalaciones actualmente existentes, y permite incrementar la producción de este material que cada día se utiliza más en los distintos sectores de la técnica.

### **Aplicabilidad industrial**

Tal y como se desprende la descripción que antecede de una forma de realización preferida, la invención es particularmente aplicable en el sector industrial de las energías renovables, para la transformación de residuos urbanos y ganaderos en biogás y la utilización de este último para la producción de grafeno.

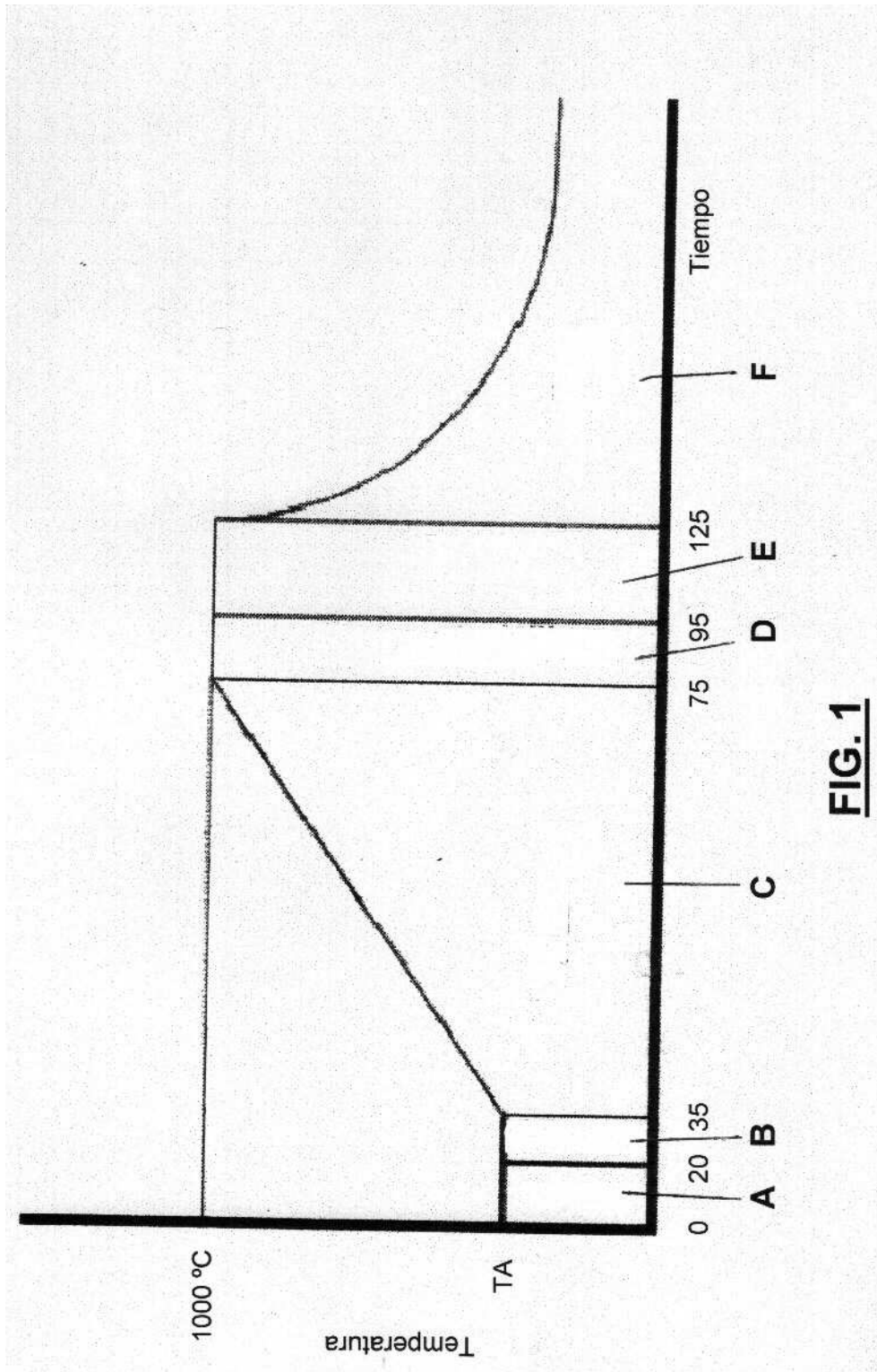
No se considera necesario hacer más extenso el contenido de la presente descripción para que un experto en la materia pueda comprender su alcance y las ventajas que de la misma se derivan, así como llevar a cabo la realización práctica de su objeto. No obstante lo anterior, los expertos en la materia podrán entender y determinar que dentro de la esencialidad del invento podrán introducirse múltiples variaciones de detalle, que podrán afectar a las formas, dimensiones y tamaños, sin apartarse por ello del alcance de la invención según se define mediante las reivindicaciones anexas.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de grafeno a partir de biogás procedente de una planta de residuos ganaderos, mediante el que se realiza una transformación del biogás obtenido mediante procesos industriales a partir de residuos ganaderos o de otro tipo para obtener material de grafeno, **caracterizado porque** comprende:

- 1) Una etapa previa de filtrado del biogás mediante la utilización de una membrana para eliminar restos de metales u otros elementos inapropiados para producir grafeno y obtener metano limpio de impurezas;
- 2) Introducción en los tubos de cuarzo de un reactor convencional de placas de cobre y aplicación de vacío durante un tiempo del orden de 20 minutos;
- 3) Inyección de hidrógeno en la cámara del reactor a razón de unos 5 cm<sup>3</sup>/minuto, durante un tiempo del orden de 15 minutos, y estabilización de la presión;
- 4) Calentamiento de la cámara del reactor hasta alcanzar una temperatura del orden de 1000 °C durante un tiempo de alrededor de 40 minutos;
- 5) Estabilización de la temperatura en el valor alcanzado en la etapa anterior y mantenimiento de dicha temperatura durante un tiempo del orden de 30 minutos;
- 6) Inyección del gas metano obtenido en la etapa previa a partir del biogás, durante un tiempo de alrededor de 30 minutos, con la consiguiente síntesis de grafeno a una velocidad del orden de 45 cm<sup>3</sup>/minuto;
- 7) Enfriamiento del reactor hasta la temperatura ambiente con hidrógeno y ventilación mediante argón a alrededor de 1000 cm<sup>3</sup>/minuto, y extracción de las placas de cobre con el grafeno depositado sobre las mismas, y
- 8) Separación del grafeno mediante lavado de las placas de cobre con el grafeno depositado sobre las mismas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el metano que se obtiene en la etapa previa tiene una pureza del orden de un 99,99%.



**FIG. 1**





- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201830822  
 ②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 10.08.2018  
 ③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **C01B32/186** (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ROSMI et al. Synthesis of uniform monolayer graphene on re-solidified copper from waste chicken fat low pressure chemical vapor desposition. Materials Research Bulletin, 11/07/2016, Vol. 83, Páginas 573 a 580. página 573, párrafo [1] - página 574, párrafo[3]	1-2
A	KR 20090131782 A (NANO SOLUTION CO LTD) 30/12/2009, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE, ejemplo 3	1-2
A	XUESONG LI et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. SCIENCE, 05/06/2009, Vol. 324, Páginas 1312 a 1314. página 1312, columna 3	1-2
A	CN 104843685 A (UNIV SICHUAN) 19/08/2015, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-2
A	CN 102849733 A (UNIV SHANDONG) 02/01/2013, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-2
A	WO 2012167703 A1 (WUXI SIXTH ELEMENT HI TECH DEV CO LTD) 13/12/2012, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-2

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  
31.05.2019

Examinador  
A. Rua Agüete

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, WPI, CAPLUS