



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 277 565**

② Número de solicitud: 200503238

⑤ Int. Cl.:

C01B 31/08 (2006.01)

B29B 17/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **16.12.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2007**

Fecha de la concesión: **13.05.2008**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2008**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

⑰ Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real - Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES**

⑱ Inventor/es: **López Garzón, Francisco Javier;
Fernández Morales, Inmaculada;
Domingo García, María;
Pérez Mendoza, Manuel José y
Almazán Almazán, María del Carmen**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET.**

㉑ Resumen:

Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET que consigue evitar que se desaprovechen los residuos volátiles, producidos en la ruptura de las cadenas poliméricas del PET durante la pirólisis, los cuales se utilizan para la obtención de carbones activos. En esta invención se consiguen dos tipos de carbón activo a partir de PET. Uno mediante la pirólisis y activación convencionales y un segundo tipo obtenido al aprovechar los volátiles que se generan en el proceso de pirólisis.

ES 2 277 565 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET.

5 Sector de la técnica

Los carbones activos que se obtienen según la presente invención presentan grandes aplicaciones en diversos procesos industriales debido a sus excelentes propiedades como adsorbentes. Así, se pueden utilizar en procesos de recuperación de disolventes, purificación de aire, separación de gases, desodorización, desulfuración ... etc. Asimismo tienen un amplio campo de aplicación como adsorbentes de fase líquida lo cual les hace útiles en tratamientos de aguas, decoloración de disoluciones y acumulación y recuperación de solutos. Por último tienen aplicaciones en procesos catalíticos en los que pueden intervenir como catalizadores o soportes de catalizadores.

Estado de la técnica

La preparación de carbones activos se puede llevar a cabo a partir de diversos precursores que contienen carbón de distinto origen. Así, es un procedimiento habitual a partir de precursores lignocelulósicos agrícolas como se recoge en las patentes españolas 426440, 544081 y P200002114 las cuales describen procesos de obtención a partir de hueso de aceituna y orujo, la primera de ellas, a partir de paja de cereales y cáscara de almendra, la segunda y usando pulpa de manzana, la tercera. La patente suiza 511192 recoge el procedimiento partiendo de madera resinosa, mientras que la patente polaca 72948 utiliza serrín y hueso de frutas. Análogamente la patente alemana 2052507 y la húngara 482750 parten de materia vegetal para la preparación de carbones activados. Carbones minerales como el coque o la hulla se pueden utilizar, en lugar de los precursores anteriores, tal y como se describe en la patente española P9003143 y en la patente US 3840476. En todos los casos anteriormente mencionados el procedimiento, básicamente consta de dos etapas: en primer lugar la pirólisis, en atmósfera inerte a elevada temperatura que produce carbonizados, y en segundo lugar la activación de dichos carbonizados. Mediante estos procedimientos, y utilizando los precursores anteriormente mencionados, se obtienen carbones activos con superficies específicas desarrolladas y una elevada nanoporosidad. Sin embargo esta nanoporosidad es polimodal: es decir el tamaño de los nanoporos que tienen en su estructura es muy variado, lo cual es debido a que la estructura del precursor de partida es muy heterogénea. Hay que tener en cuenta que este parámetro (distribución de los nanoporos) es fundamental en la aplicación de los carbones activos. Así los carbones activos con una distribución polimodal y con elevada superficie presentan una baja selectividad en aquellos procesos en que estas sustancias tienen aplicación, como son los de adsorción y catálisis. Por esta razón, gran parte de las utilidades de estos carbones activos son limitadas a pesar de su elevada superficie.

Una alternativa a este inconveniente es la utilización de precursores con una estructura molecular ordenada. Por esta razón se pueden utilizar polímeros sintéticos para la preparación de carbones activados en un proceso similar al que se utiliza cuando el precursor es un material lignocelulósico. Síntesis de carbones activos a partir de este tipo de precursores poliméricos se describen, por ejemplo, en las patentes US 3755193 y US 3859421. Sin embargo estos precursores tienen un elevado precio, lo cual hace que el producto final sea asimismo muy caro. Este inconveniente se puede evitar mediante la utilización de polímeros de desecho, los cuales tienen un bajo valor en el mercado. Entre ellos, el tereftalato de polietileno (PET) es un polímero de amplio uso cuyos desechos pueden ser utilizados con este propósito. Los carbones activos que se obtienen a partir de este polímero mediante pirólisis y activación tienen elevadas superficies y distribuciones unimodales de nanoporos. Sin embargo en la pirólisis y activación de este polímero y, en general de cualquier polímero, el rendimiento en carbón activado es relativamente pequeño. Así, cuando el tereftalato de polietileno (PET) se somete a pirólisis el rendimiento en material carbonoso no es nunca superior al 22%. Pero además como posteriormente hay que activar el material carbonoso, el rendimiento final en carbón activo no es superior al 17% en el mejor de los casos, y frecuentemente no llega al 10%. El que el rendimiento en el proceso de pirólisis sea bajo es debido a que se rompen las cadenas del polímero dando lugar a residuos volátiles constituidos fundamentalmente por ácido tereftálico y ácido benzóico, los cuales subliman a temperaturas muy inferiores a la de pirólisis.

50 Explicación de la invención**Objeto de la invención**

La invención propuesta consigue evitar que se desaprovechen los residuos volátiles, producidos en la ruptura de las cadenas poliméricas del PET durante la pirólisis, los cuales se utilizan para la obtención de carbones activos. En esta invención se consiguen dos tipos de carbón activo a partir de PET. El primero de ellos, 1F, mediante la pirólisis y activación convencionales. El segundo tipo, 2F, se obtiene aprovechando los volátiles que se generan en el proceso de pirólisis. Con ello se consigue un doble objetivo: se aumenta considerablemente el rendimiento en carbón activo a partir de PET y se obtienen carbones activos a partir de los residuos volátiles los cuales, dada la estructura molecular homogénea, deben de producir un carbón activo con una nanoporosidad unimodal.

Resumen de la invención

Para poder aprovechar los volátiles se requiere su transformación en productos que eviten su sublimación durante la pirólisis. Esto se consigue transformándolos en sales potásicas derivadas cuya estabilidad es mayor. Ello es así porque en las sales se ha sustituido el protón (H^+) del ácido por el catión K^+ . Este último tiene la misma carga eléctrica que el protón pero es de mayor tamaño, por lo que su carácter polarizante es menor. Este menor carácter polarizante del K^+ es

el que hace que la estabilidad de las sales potásicas sea mayor que la de los ácidos benzóico y tereftálico constituyentes fundamentales de los volátiles. Por ello, mientras que los ácidos subliman, sus sales potásicas no lo hacen y, por tanto, se pueden transformar en carbón. En esta invención, además, la formación de las sales potásicas se ha diseñado de modo que van acompañadas de un exceso de KOH el cual actúa como agente activante. Se obtiene, pues, una mezcla que denominamos K_{Tf}+KOH, la cual mediante calentamiento en una sola etapa, es decir sin posterior activación, da lugar al carbón activado. Este carbón activado presenta una estructura nanoporosa unimodal, dado que proviene de una sustancia molecular homogénea, y una elevada superficie.

Descripción detallada de la invención

La obtención de los dos tipos de carbón activo se basa en un dispositivo como el que aparece en la figura. Este consta de un horno tubular (H) que dispone de una entrada de gases (E) y una salida (S) conectada a un recipiente (R), refrigerado externamente, el cual contiene una disolución concentrada de KOH. Este recipiente tiene a su vez una salida al aire (A). El PET que se quiere convertir en carbón activo se sitúa en el horno (H) el cual se calienta haciendo pasar un flujo de nitrógeno (pirólisis) hasta la temperatura deseada resultando un carbonizado el cual posteriormente se activa con dióxido de carbono a la misma temperatura de la pirólisis dando lugar a la primera fracción, 1F. Durante el proceso de pirólisis se producen los materiales volátiles los cuales al llegar a (R) se transforman en las sales alcalinas, K_{Tf}, quedando en disolución. Esta disolución se recoge, una vez acabada la pirólisis, y se lleva a sequedad obteniéndose la mezcla K_{Tf}+KOH, la cual asimismo se somete a pirólisis. Este proceso se lleva a cabo en un horno tubular, en flujo de nitrógeno, calentándose a temperaturas finales variables. La sal potásica, K_{Tf}, de dicha mezcla no sublima en las condiciones de la pirólisis sino que da lugar a un material carbonoso, 2F. Dado que la sal potásica K_{Tf} contiene el exceso de KOH, el proceso de pirólisis es a la vez de activación. Este hecho es relevante porque en una sola etapa se llevan a cabo los dos procesos: pirólisis y activación. Dependiendo de las condiciones de calentamiento el material carbonoso que se obtiene presenta propiedades relevantes en su estructura. Así se alcanzan elevadas superficies específicas (> 1300 m²/g) y porosidades desarrolladas (volumen de nanoporos 0.59 cm³/g) y unimodales (0.7-0.9 nm).

La parte original de la invención es la utilización del residuo K_{Tf} como fuente de carbón activo. Esta produce la segunda fracción, que se ha denominado 2F, la cual unida al proceso clásico de la pirólisis y activación que permite obtener la primera fracción, 1F, dan lugar a un rendimiento en carbón activo muy superior al que se obtiene mediante la pirólisis y activación clásica.

Modo de realización preferido

Típicamente se utilizan cantidades comprendidas entre 5 y 50 g de PET de desecho las cuales se sitúan en el horno tubular (H) que dispone de un programador de temperatura y de velocidad de calentamiento. La corriente de nitrógeno que entra por (E) tiene un flujo de entre 20 y 200 cm³/min. La disolución concentrada de KOH que se encuentra en el recipiente (R) tiene un contenido total de hidróxido que varía entre el 10% y el 100% del peso de PET situado en el horno (H). La velocidad de calentamiento oscila entre 5 y 50°C/min. La temperatura final del horno se fija entre 700 y 950°C y el tiempo de residencia es próximo a una hora. Una vez finalizado este proceso se recoge el material carbonoso situado en el horno (H) y este se activa en corriente de dióxido de carbono en condiciones de flujo, velocidad de calentamiento y temperatura final similares a las descritas anteriormente, dando lugar a la primera fracción, 1F. El recipiente que se ha conectado a la salida del horno de pirólisis contiene la mezcla K_{Tf}+KOH. Esta se lleva a sequedad calentando a ebullición, se seca en estufa a 110°C y posteriormente se introduce en el mismo horno (H) del cual se desconecta el recipiente (R). El horno se encuentra conectado a una corriente de nitrógeno a la entrada y la salida va directamente a la atmósfera. La velocidad de calentamiento oscila entre 5 y 50°C/min, la temperatura final del horno se fija entre 650 y 800°C y el tiempo de residencia se fija entre 1 y 8 horas. De esta forma se consigue la segunda fracción de carbón activado 2F. Las dos fracciones 1F y 2F no se mezclan, una vez obtenidas, ya que sus propiedades son diferentes.

Se exponen a continuación dos ejemplos ilustrativos de los rendimientos que se obtienen y de las propiedades de los carbones activados. Los resultados del primero de ellos se recogen en la siguiente tabla:

	T _p	T _a	R	S _{BET}	d
1F	800°C	800°C	17%	648 m ² /g	0.75 nm
2F	650°C	-	23%	704 m ² /g	0.66 nm

El significado de los símbolos es el siguiente:

T_p = temperatura de pirólisis.

T_a = temperatura de activación.

R = rendimiento en carbón activo.

S_{BET} = superficie medida mediante adsorción de nitrógeno.

ES 2 277 565 B1

Estos datos se obtuvieron después de la pirólisis a 800°C en el horno (H) durante un tiempo aproximado de 1 hora. De este proceso se recogió el carbón que resultó en el horno el cual fue activado a 800°C dando lugar al carbón activado 1F. El carbón activado 2F, resultó del aprovechamiento de los volátiles, que se recogieron en R, y su posterior pirólisis a 650°C. El primer dato relevante es que el rendimiento total en carbón activado es más del doble (17%+23%) del que se obtiene si solo se produce la pirólisis y activación mediante el método tradicional (17%). Además es importante asimismo que el carbón activo 2F obtenido como consecuencia de la invención requiere de un solo calentamiento (pirólisis), en lugar de los dos (pirólisis+activación) que se requieren para la obtención del carbón 1F, y a una temperatura mucho más baja (650°C frente a 800°C). La superficie del carbón que se obtiene mediante esta invención, 2F, es algo superior a la del carbón que resulta mediante el método tradicional. La nanoporosidad en ambos casos es unimodal siendo el tamaño de poro similar en ambos casos.

Los resultados del segundo de los ejemplos se recogen en la siguiente tabla:

	T_p	T_a	R	S_{BET}	d
1F	950°C	950°C	13%	1367 m ² /g	0.73 nm
2F	800°C	-	16%	1391 m ² /g	0.77 nm

Estos datos se obtuvieron después de la pirólisis a 950°C en el horno (H) durante un tiempo aproximado de 1 hora. De este proceso se recogió el carbón que resultó en el horno el cual fue activado a 950°C dando lugar al carbón activado 1F. El carbón activado 2F, resultó del aprovechamiento de los volátiles, que se recogieron en R, y su posterior pirólisis a 800°C. Al igual que en el primer ejemplo el rendimiento total en carbón activado es más del doble (13%+16%) del que se obtiene si solo se produce la pirólisis y activación mediante el método tradicional (13%). Además es importante asimismo que el carbón activo 2F, obtenido como consecuencia de la invención, requiere de un solo calentamiento (pirólisis), en lugar de los dos (pirólisis+activación) que se requieren para la obtención del carbón 1F, y a una temperatura mucho más baja (800°C frente a 950°C). Se obtienen en este caso dos carbones con capacidades de adsorción mucho más elevadas que las del primer ejemplo y tamaños de poros muy similares.

En resumen, se presenta un proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET en que se los residuos de PET se someten a pirólisis a una temperatura entre 800°C y 1100°C durante un periodo que oscila entre los 50 minutos y las ocho horas, según que se desee obtener una superficie poco o muy desarrollada, obteniendo una primera fracción de carbón activo que a continuación se activa. El Ácido Tereftálico y el Ácido Benzóico resultantes de la pirólisis se capturan mediante un procedimiento de hidrólisis básica en el que se utiliza KOH (que actúa de agente activador del carbón). Esta mezcla capturada se deseca posteriormente y se somete a otro proceso de pirólisis a una temperatura entre 650°C y 1100°C y durante un periodo que oscila entre los 50 minutos y las ocho horas (en función de que se desee una superficie poco o muy desarrollada). Esta segunda pirólisis da lugar a una segunda fracción de carbón activo.

Mediante este proceso se obtiene un mayor porcentaje de carbón activado que es nanoporoso (su tamaño de poro está comprendido entre 0.5 nm y 2 nm) y presenta una elevada superficie específica que se encuentra comprendida entre 648 y 1391 m²/g

Descripción de la Figura

Figura 1.- La figura muestra el esquema del sistema para la obtención de los carbones activos que consta esencialmente de un horno tubular (H) en el cual se calienta el PET a la temperatura deseada. Dicho horno dispone de una entrada de gases (E) por la que se introduce nitrógeno (N₂) con objeto de mantener una atmósfera inerte. De esta forma, a elevada temperatura, se produce la pirólisis del PET. Asimismo el horno tiene una salida (S) por la que son expulsados los residuos volátiles que se originan en la pirólisis del PET. Estos son recogidos en el recipiente (R) que contiene la disolución acuosa de KOH. El recipiente (R) dispone asimismo de una salida al aire (A) para la expulsión de gases.

ES 2 277 565 B1

REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET que comprende las siguientes fases:

- a. Pirólisis de los residuos de PET, obteniendo una primera fracción de carbón.
- b. Captura del Ácido Tereftálico y el Ácido Benzoico resultantes de la pirólisis mediante un procedimiento de hidrólisis básica en el que se utiliza KOH.
- c. Desecado de la mezcla Tereftalato Potásico, Benzoato potásico y el hidróxido potásico empleado en la hidrólisis.
- d. Activación de la primera fracción de carbón obtenido.
- e. Pirólisis de la mezcla desecada, dando lugar a una segunda fracción de carbón activado.

2. Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET según reivindicación 1, **caracterizado** porque el hidróxido potásico empleado en la hidrólisis es un agente activador del carbón.

3. Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la pirólisis de los residuos de PET se realiza a una temperatura entre 800°C y 1100°C.

4. Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la pirólisis de la mezcla desecada de Tereftalato Potásico, Benzoato potásico y el KOH en la hidrólisis se realiza a una temperatura entre 650°C y 1100°C.

5. Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el tiempo de pirólisis de los residuos de PET está comprendido entre 50 minutos y 8 horas.

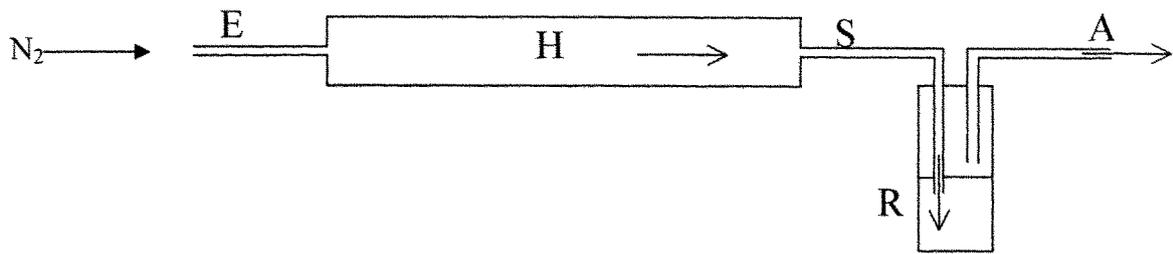
6. Proceso de producción de carbón activo a partir de residuos de PET según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el tiempo de pirólisis de la mezcla desecada de Tereftalato Potásico, Benzoato potásico y el KOH está comprendido entre 50 minutos y 8 horas.

7. Carbón activado obtenido mediante el proceso según reivindicaciones anteriores.

8. Carbón activado obtenido mediante el proceso según reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** por ser nanoporoso.

9. Carbón activado obtenido mediante el proceso según reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque su tamaño de poro está comprendido entre 0.5 nm y 2 nm.

10. Carbón activado obtenido mediante el proceso según reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque su tamaño de poro está comprendido entre 0.5 y 2 nm y su superficie específica está comprendida entre 648 y 1391 m²/g.





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 277 565

② Nº de solicitud: 200503238

③ Fecha de presentación de la solicitud: **16.12.2005**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	FERNÁNDEZ-MORALES, I. y col. "PET as Precursor of Microporous Carbons:Preparation and Characterization". Microporous and Mesoporous Materials, 2005, Volumen 80, páginas 107-115. Disponible en línea: 20/01/2005. Ver introducción, parte experimental y tablas 2-3.	7-10
X	PARRA J.B. y col. "Textural Characterisation of Activated Carbons obtained from Poly(ethyleneterephthalate) by Carbon Dioxide Activation". Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, Volumen 144, páginas 537-543. Ver página 538 y tabla 2.	7-10

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

10.05.2007

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 31/08 (2006.01)

B29B 17/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)