

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 410 279**

21 Número de solicitud: 201131929

51 Int. Cl.:

C01B 31/08 (2006.01)**B09B 3/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.11.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.07.2013

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)****Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**FUENTE ALONSO, Enrique;
RUIZ BOBES, María Begoña y
RODRÍGUEZ GIL, Roberto**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier54 Título: **CARBÓN ACTIVADO CON ALTO CONTENIDO EN NITRÓGENO Y LIBRE DE CROMO,
MÉTODO DE OBTENCIÓN Y SUS MÚLTIPLES USOS.**

57 Resumen:

La presente invención está dirigida a un nuevo carbón activado que se caracteriza por su alto contenido en nitrógeno, así como al método de obtención del mismo a partir de residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina, o de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, comprendiendo el método las siguientes etapas: triturar el material de partida después de secarlo en el caso de que sea necesario para obtener un precursor, someter el precursor a tratamiento termoquímico de activación con hidróxido de potasio, lavar el material con ácido clorhídrico y agua destilada, y secar el carbón activado. Asimismo, la presente invención trata del uso del carbón activado en procesos de retención de gases, como es la captura de CO₂ o la purificación de mezclas CO₂/H₂.

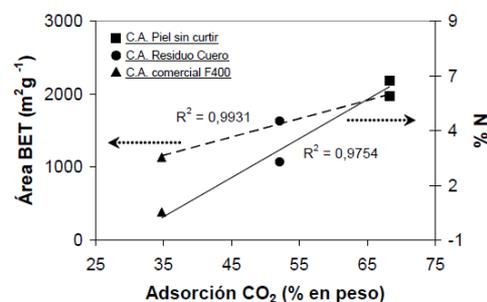


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Carbón activado con alto contenido en nitrógeno y libre de cromo, método de obtención y sus múltiples usos

SECTOR DE LA TÉCNICA

El término de carbón activado o carbón activo se aplica a una serie de materiales carbonosos preparados artificialmente mediante tratamientos termoquímicos, cuya principal característica es su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica. Los productos comerciales tienen un área superficial específica BET $-S_{\text{BET}}$ que está comprendida, generalmente, en el rango de 500 a 2000 m²g⁻¹.

Los carbones activados son excelentes adsorbentes, por lo que se utilizan en procesos de purificación de gases y aire, desodorización, decoloración, eliminación de sustancias tóxicas, recuperación de metales, procesos de separación, depuración de aguas residuales, etc., en diferentes industrias como la química, farmacéutica, alimentaria, textil, energética, etc. En los últimos años, la creciente demanda de nuevos sistemas de captura de gases de efecto invernadero, tales como el CO₂, ha impulsado el diseño y la aplicación de carbones activados específicos para la captura de dicho gas, dentro de la cual se encuentra la purificación de mezclas CO₂/H₂ en condiciones de precombustión.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las propiedades texturales (área superficial específica BET, dimensiones de los poros, etc.) de los carbones activados están determinadas tanto por la naturaleza del material utilizado como precursor como por el método empleado en su preparación [1]. Como precursores se utiliza una gran variedad de materiales, todos ellos con un alto contenido en carbono, bajo contenido en materia mineral, buena disponibilidad de mercado y bajo coste, tales como carbón mineral, turba, breas, coques, madera, huesos de frutas (aceitunas, cerezas...), cáscaras de frutos (almendras, avellanas, cocos, nueces, ...), etc.

La presión económica ha forzado al mercado a abrirse a otro tipo de precursores como son los residuos. Actualmente se están estudiando residuos de diferentes tipos: residuos de la industria del petróleo, neumáticos, residuos sólidos urbanos, lodos biológicos procedentes de estaciones depuradoras, biomasa, etc., [2,3]. Los carbones activados tienen un precio que varía de 0,8 €/kg a 10 €/kg [4]; los costes asociados a su producción disminuirán si se parte de residuos como precursores de dichos materiales adsorbentes.

Los procesos de fabricación de los carbones activados son básicamente de dos tipos: activación física (también llamada térmica) y activación química. La activación física es un proceso que tiene lugar en dos etapas, a temperatura elevada y con un rendimiento bajo en carbón activado; la activación química tiene lugar en una sola etapa, a temperatura más baja y con un rendimiento superior del producto final [1,4].

La activación física es un procedimiento que consiste en: a) carbonización de la materia prima –en esta etapa se eliminan productos volátiles del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria-, y b) activación del producto carbonizado, mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000°C), bajo la acción de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o alguna mezcla de estos gases. En esta etapa se eliminan selectivamente los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentando, por tanto, el volumen de poros y el área superficial específica.

La activación química es un proceso en el que carbonización y activación tienen lugar en una única etapa. El precursor carbonoso se pone en contacto con un compuesto químico, agente activante, y se somete el material impregnado o físicamente mezclado con el agente activante a un tratamiento térmico (400-800°C) que produce un cambio significativo en su estructura y porosidad. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de materia volátil y alquitranes aumentando el rendimiento de producto final. La porosidad de los sólidos obtenidos no es efectiva ya que se encuentra bloqueada por los posibles productos de la activación, restos de los agentes activantes, etc. Es por esto que la etapa de eliminación de estos productos es crucial de cara al desarrollo de la porosidad. Los agentes activantes más utilizados son: ZnCl₂, H₃PO₄, KOH y NaOH aunque también se utiliza K₂S, H₂SO₄, y diferentes carbonatos y cloruros.

Existen numerosos trabajos científicos sobre la preparación de carbones activados. O. Ioannidou y A. Zabaniotou hacen una revisión bibliográfica y recogen numerosos trabajos de preparación de carbones activados por activación física (vapor de agua, CO₂) o química (ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, K₂CO₃), a partir de diferentes residuos agrícolas (cáscara de pistachos, de almendra, huesos de aceituna, de cereza, etc.) [5]. El trabajo de Joana M. Dias y col., recoge la obtención de carbón activado a partir de residuos agrícolas (grano de café, cáscara de nuez, etc.), residuos de la industria de la madera (madera de cedro, aserrín de pino, etc.) o residuos no convencionales (PET, PVC, cenizas volantes, neumáticos, etc.) siguiendo las metodologías antes mencionadas y la aplicación de los adsorbentes obtenidos en la retención de contaminantes en fase acuosa [3]. En una revisión de F.R. Reinoso y Molina Sabio se recoge la preparación de carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos (cáscara de almendra y huesos de aceituna y melocotón) por activación física (CO₂ y mezcla de N₂-vapor de agua) o química (ZnCl₂) obteniendo adsorbentes con diferentes propiedades texturales [6].

En diversas patentes se pueden encontrar ejemplos de preparación de carbones activados. En la patente ES2301381, se detalla la preparación de carbones activados a partir de huesos de aceituna siguiendo un tratamiento físico-químico que incluye pirólisis y carbonización [7]. La patente EP0423967 detalla la activación química con ácido fosfórico de materiales lignocelulósicos [8]. La patente US5064805 describe la preparación de adsorbentes a partir de cáscara de coco carbonizada y disoluciones de hidróxido de potasio [9].

Actualmente son pocos los trabajos de investigación y patentes que versen sobre la obtención de carbón activado a partir de residuos sólidos de curtición vegetal de la piel. La industria del curtido utiliza la piel animal que se produce como subproducto de la industria cárnica, y que, de no ser por el curtido habría que eliminar por otros medios. El cuero es el principal producto del sector industrial del curtido. Se trata de un producto industrial intermedio, con aplicaciones en sectores subsidiarios de la industria de bienes de consumo. Las industrias del calzado, la ropa, los muebles, la automoción y la marroquinería son los destinos más importantes para la producción de los curtidores europeos. Los residuos sólidos de curtición vegetal están constituidos fundamentalmente por dos partes: una fracción proteica formada por las fibras de colágeno que provienen de la estructura de la piel animal original, y una fracción del agente curtiente, que en el caso de la curtición vegetal son los taninos que provienen de la madera, corteza, hojas, tallos o frutos de ciertas plantas y árboles.

Entre las patentes recogidas en la bibliografía científica, cabe destacar la JP11228120, que está relacionada con la preparación de carbones activados a partir de residuos sólidos de cuero por activación física con CO_2 a 800-850°C [10]. En publicaciones científicas destacan los trabajos sobre activación física con CO_2 , y química con ZnCl_2 y H_3PO_4 , de rebajaduras de cuero vegetales y al cromo y su aplicación en la adsorción de azul de metileno, fenol y Cr (VI) de disoluciones acuosas (Kantarli y Yanik, 2010) [11]. El trabajo de Yilmaz y col. en 2007 recoge la activación física con CO_2 a 900°C de rebajaduras al cromo o vegetales, y polvo de esmerilar con aplicación en la adsorción de colorantes en disolución acuosa [12]. Existen otros trabajos de obtención de carbón activado a partir de residuos sólidos del curtido con sales de cromo por activación física con CO_2 por parte de Oliveira en 2008 [13] o Martínez-Sánchez en 1989 [14]; o ya por último la activación química con MgO de polvo de esmerilar procedente del curtido con sales de cromo, para aplicación en la adsorción de colorantes (Sekaran, 1998) [15]. En estos estudios se obtienen carbones activados con áreas BET de hasta 1200 m²/g, Kantarli y Yanik, 2010 [11].

No existen en la literatura patentes o trabajos publicados de preparación de carbones activados a partir de residuos sólidos industriales del curtido vegetal, por activación química con hidróxido de potasio. Asimismo, tampoco se ha publicado ningún estudio relacionado con la aplicación de este tipo de adsorbente en la captura de CO_2 y/o purificación de mezclas CO_2/H_2 .

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono, cuya principal fuente de emisión es la quema de combustibles fósiles y biomasa, es una de las técnicas que podrían utilizarse para reducir las emisiones de CO_2 . Consiste básicamente en capturar el dióxido de carbono, para lo cual, primero debe separarse de los demás gases resultantes del proceso, y posteriormente se comprime y purifica para facilitar su transporte y almacenamiento. El estado actual del arte en tecnologías de captura de CO_2 a partir de gas de síntesis derivado de la gasificación de combustibles fósiles está basado en sistemas de lavado con un disolvente, como por ejemplo los procesos Rectisol [16] y Selexol [17]. Ambas son tecnologías ya maduras en plantas de separación de gases, aunque en la actualidad no se han aplicado aún en plantas de gasificación a escala típica de generación de energía, por lo que su aplicación en este sentido provoca un cierto grado de incertidumbre tanto económica como técnica. La adsorción de CO_2 en materiales porosos (carbón activado, zeolitas, alúmina activada, etc.) es un método alternativo en captura de CO_2 , que llevaría asociado ahorros energéticos, especialmente relacionados con los costes de compresión.

El interés industrial en este tema se ha ido incrementando en estos últimos años, tal y como se puede observar en la bibliografía más actual en captura de CO_2 . La patente FR2911517, describe la separación de CO_2 de una mezcla de gases haciendo difundir la mezcla en una suspensión líquida que contiene un material adsorbente (carbón activado o zeolita) [18]. WO2005108297, describe la captura de CO_2 mediante su transformación por carbonatación, y su posterior recogida en un material adsorbente (carbón activado, zeolitas, alúmina activada) [19]. La patente EP103346, está relacionada con la obtención de hidrógeno de alta pureza por adsorción por cambio de presión (PSA) a partir de una mezcla de gases (CO , Ar , O_2 , H_2) que es tratada con carbón activado [20].

La presente invención se dirige a un carbón activado que, además de definirse por un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica, presenta un alto contenido en nitrógeno al sintetizarse, es decir sin requerir de un proceso de enriquecimiento con nitrógeno posterior a su preparación. La presente invención también se centra en la obtención de estos carbones activados a partir de residuos sólidos industriales del curtido vegetal de piel vacuna (rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar). Gracias a sus propiedades, el carbón activo puede aplicarse en la captura de gases de efecto invernadero, tales como el CO_2 , pudiendo además compararse la selectividad de la adsorción de CO_2 frente a la de hidrógeno, para su posible aplicación en la purificación de mezclas CO_2/H_2 en condiciones de precombustión.

Esto supone un doble beneficio: por un lado, la reutilización y valorización de un residuo industrial, y por otro la obtención de un producto de alto valor añadido a partir de un precursor de coste cero, lo que supone unas perspectivas comerciales mejores que las descritas en el estado de la técnica.

El alto contenido en grasas de las pieles animales, hace que deban ser eliminadas antes del curtido final para evitar su migración y que originen diferencias de aspecto en el curtido final. El proceso de desengrase y deshidratación con acetona da lugar a un material en el cual, las estructuras fibrosas colagénicas de la piel original se conservan dando lugar a un producto final con una estructura esponjosa. Asimismo, este material posee un alto contenido en nitrógeno debido al colágeno de la piel y está prácticamente exento de materia inorgánica, Tabla 1 [21].

Dentro de la presente patente se ha hecho uso de esta piel animal de origen bovino, desgrasada y deshidratada como método de conservación de la piel previo a su curtición y por tanto exenta de taninos, como material de partida para la obtención de los carbones activados descritos a continuación, así como material de contraste/referencia en la aplicación de dichos carbones en la captura de CO₂ y purificación de mezclas CO₂/H₂. Su elevado contenido en nitrógeno, proveniente de la fracción proteica colagénica de la piel, servirá como referencia para comprobar el efecto de los grupos nitrogenados sobre la capacidad de captura de CO₂ e H₂.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Breve descripción de la invención

Un primer aspecto de la invención es un carbón activado libre de cromo, de área superficial específica equivalente BET igual o inferior a 1950 m²g⁻¹, preferentemente entre 1600 m²g⁻¹ y 1950 m²g⁻¹, y un volumen de microporos y de mesoporos igual o inferior a 0,641 ccg⁻¹ y de 0,057 ccg⁻¹, respectivamente, caracterizado por que presenta un elevado contenido en nitrógeno comprendido entre 2,5% y 6,2% del peso total del carbón activado, incluidos ambos límites, en forma de grupos funcionales nitrogenados. El contenido en nitrógeno presenta valores de un orden de magnitud mayor en comparación con carbones activados comerciales (ver tabla 1). La ventaja de este carbón activado es que presenta un contenido en nitrógeno superior al de otros materiales porosos similares conocidos sin necesidad de someterse a procesos de enriquecimiento de nitrógeno una vez sintetizado. Como se verá más adelante, debido a la textura porosa de estos carbones y a los grupos funcionales nitrogenados que poseen, estos materiales se convierten en un adsorbente muy adecuado en procesos de captura de gases y purificación de mezclas.

Un segundo aspecto de la presente invención está constituido por un método de obtención de carbones activados como los descritos anteriormente mediante activación química, donde el material de partida se selecciona entre residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina; y piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, comprendiendo el método las siguientes etapas:

- a) secar el material de partida, cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina (debido a su alto contenido en humedad –alrededor de un 50%-);
- b) triturar el material de partida, y además mezclarlo cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina para la obtención de un precursor del carbón activado;
- c) someter el precursor a tratamiento termoquímico de activación, mezclando dicho precursor con hidróxido de potasio como agente activante y someter la mezcla a calentamiento;
- d) lavar el carbón activado con ácido clorhídrico y posteriormente con agua destilada; y
- e) secar el carbón activado previamente lavado.

La obtención de un carbón activado a partir de un precursor que presenta un contenido en nitrógeno muy alto y mediante el uso de hidróxido de potasio como agente de activación, no empleado hasta ahora con esta materia prima, permite obtener un material poroso de características muy ventajosas frente a otros ya conocidos. Los carbones activados obtenidos según esta metodología son fundamentalmente microporosos, con la presencia de un pequeño ciclo de histéresis en el material obtenido a partir del residuo. Se obtienen así áreas superficiales específicas equivalentes BET iguales o inferiores a 1950 m²g⁻¹, y preferentemente de 1600 y 1950 m²g⁻¹ para los materiales adsorbentes obtenidos a partir del residuo y de la piel sin curtir, respectivamente. Los precursores (residuo y piel sin curtir) presentaban áreas BET inferiores a 5 m²g⁻¹. Los carbones activados presentan volúmenes de microporos y mesoporos de hasta 0,641 y 0,057 cc g⁻¹, respectivamente, siendo estos volúmenes ligeramente inferiores para el material adsorbente obtenido a partir del residuo.

Un tercer aspecto de la presente invención está constituido por el uso del carbón activado objeto de protección en procesos de captura de gases de efecto invernadero, muy especialmente (aunque no limitativamente) en la captura de CO₂. Asimismo esta invención contempla el uso del carbón activado en procesos de purificación de mezclas CO₂/H₂.

Al analizar en laboratorio el carbón activado descrito en esta memoria, se observó que la presencia de un codo en las isotermas de adsorción de alta presión de CO₂ a valores de P < 1 MPa podría implicar la especificidad en la interacción CO₂-carbón activado. Se observó además que la captura de CO₂ es significativamente mayor que la de H₂, lo que pone de manifiesto la selectividad de los adsorbentes objeto de protección hacia el CO₂, y abre la posibilidad de aplicar estos materiales adsorbentes a la purificación de mezclas CO₂/H₂. En este sentido, se ha

comprobado que cuando se emplean estos carbones activados como adsorbentes en los procesos implicados se consiguen elevados valores de retención de gases. Por ejemplo, en la captura de CO₂, cuyo resultado varía en función del material de partida empleado en su preparación, se consigue entre 51,2% y 67,4% en peso de CO₂, en función de si se ha obtenido a partir de residuos o de piel sin curtir, respectivamente. Estos valores son iguales o superiores a los que presentan los carbones activados comerciales recogidos en la bibliografía científica (Filtrisorb 400: 32,6% en peso de CO₂ [22]; G-32 H: 37,4% en peso de CO₂ a 2 MPa [23], frente a 48% y 62% para los carbones activados desarrollados en esta patente y obtenidos a partir del residuo y de la piel sin curtir a 2 MPa, Figura 4) [22-26]. Debido a la textura porosa de los materiales y a los grupos funcionales nitrogenados que poseen, la capacidad de captura de CO₂ muestra valores muy elevados. En la Figura 1, se puede ver el efecto tanto de la porosidad del material (área superficial específica equivalente-BET) como del contenido en nitrógeno, en la capacidad de captura de CO₂.

Por último, un cuarto aspecto de la invención se refiere al uso de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona como materia prima/precursor en la obtención de carbones activados de acuerdo a lo descrito anteriormente. Como se ha dicho, si bien se conoce el empleo de residuos del curtido de piel bovina para la obtención de carbones activados, nunca se ha descrito en la literatura el uso de piel bovina sin curtir de estas características en la síntesis de carbones activados. Su uso es muy ventajoso, en la medida en que presenta altos contenidos de nitrógeno. La piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona se ha utilizado en esta invención como material de contraste/referencia, debido a su mayor contenido en nitrógeno, tanto en el proceso de obtención de carbón activado como en su posterior aplicación, permitiendo observar el efecto que produce en la capacidad de retención de CO₂, el aumento del contenido en nitrógeno en el carbón activado.

Descripción detallada de la invención

En el ámbito de la presente invención se entiende por residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina a todo aquel residuo sólido originado en las diferentes etapas de un proceso de curtido convencional y conocido en el estado de la técnica (escurrir y rebajar, recortar, esmerilar...), aunque preferentemente estos residuos se seleccionan entre rebajaduras, recortes, polvo de esmerilado y cualquier combinación de los mismos.

Preferentemente, en la etapa a) estos residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina se secan a una temperatura comprendida entre 25°C y 30°C, incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 3 y 7 días, y más preferentemente a 28°C durante 5 días. Como la inclusión de esta etapa de secado se debe a la alta humedad del residuo, dicha etapa no es necesaria en el proceso cuando el material de partida es piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada, ya que este material está seco tras su procesado con acetona.

El triturado de los residuos en la etapa b) puede realizarse por métodos convencionales conocidos, por ejemplo puede ser molido con molinos de cuchillas (modelos Giuliani SLBM 150 y Plasmak MRV22-300B). Preferiblemente, el tamaño de triturado de los residuos es igual o inferior a 1 mm. En el caso de utilizar rebajaduras y/o recortes y polvo de esmerilado como material de partida del precursor, se puede preferiblemente secar primero las rebajaduras y/o los recortes en la etapa a), y posteriormente triturarlos y mezclarlos con polvo de esmerilar en la etapa b), obteniendo así la muestra de residuo-precursor de los carbones activados. La piel sin curtir desgrasada y deshidratada con acetona es triturada de acuerdo a las mismas condiciones comentadas para los residuos sólidos procedentes del curtido vegetal de pieles.

La muestra que se emplea como precursor del carbón activado se mezcla físicamente con el agente activante (KOH), preferentemente en una proporción en peso de 0,35 a 1 de "agente activante a precursor obtenido a partir de residuos" y en una proporción de 0,25 a 1 de "agente activante a precursor obtenido a partir de piel desgrasada y deshidratada".

Para someter el precursor a activación en la etapa c), la mezcla precursor-agente activante obtenida se dispone preferiblemente en un soporte de alúmina, como puede ser por ejemplo y más preferentemente en una navecilla de alúmina, como son las de tipo Alsint, y tratada térmicamente en un dispositivo convencional, como puede ser por ejemplo un horno eléctrico tubular horizontal. Las condiciones de activación mediante tratamiento termoquímico más preferibles son las siguientes:

- rampa de calentamiento comprendida entre 3°C min⁻¹ y 10°C min⁻¹ incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente de 5°C min⁻¹;

- temperatura final de la activación química comprendida entre 700°C y 800°C incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente todavía de 750°C;

- tiempo de permanencia a la T^a final de un tiempo comprendido entre 50 y 70 minutos, siendo más preferiblemente de 60 min; y

- flujo de gas inerte (preferiblemente, N₂) comprendido entre 100 y 200 mlmin⁻¹ incluidos ambos límites, siendo más preferiblemente todavía de 150 mlmin⁻¹.

Las variables han sido seleccionadas en base a la experiencia previa de los inventores obtenida en la preparación de adsorbentes/catalizadores a partir de lodos de depuradora [27-31].

Para proceder al lavado en la etapa d) del material resultante del tratamiento termoquímico, se emplea preferentemente una disolución de ácido clorhídrico 5M. El agua destilada se emplea para eliminar el exceso de dicho ácido. En un ejemplo de esta etapa, se puede tomar por ejemplo del orden de 4 g de carbón activado, y se disponen en tubos de centrifuga con 30 ml de una disolución de HCl 5M, dejando actuar el HCl toda la noche. Transcurridas al menos 12 h, se centrifuga la muestra durante 15 min a 3500 rpm, y se separa el sobrenadante. Posteriormente, el exceso de ácido presente en la muestra se elimina con sucesivos lavados de agua destilada hasta pH próximo al del agua.

Finalmente, los materiales obtenidos son secados en la etapa e) mediante un dispositivo convencional de los ampliamente conocidos en el campo de la técnica, como por ejemplo puede ser en una estufa. En una realización preferida, la temperatura de secado está comprendida entre 100°C y 110°C incluidos ambos límites, siendo preferencialmente de 105°C. El tiempo de secado está comprendido entre 10 y 14 horas, secándose preferiblemente durante 12 horas. Posteriormente, se puede volver a secar en una segunda fase en otro dispositivo, por ejemplo en una estufa de vacío, a una temperatura comprendida entre 70°C y 90°C incluidos ambos límites, preferentemente de 80°C, durante un tiempo comprendido otra vez entre 10 y 14 horas, preferentemente durante 12 horas. Tras este secado se obtiene un carbón activado listo para su utilización en distintas aplicaciones.

Esta invención presenta importantes innovaciones con respecto a los carbones activados y a la preparación de dichos carbones activados a partir de otro tipo de precursores:

a) se ha obtenido un material poroso de alto valor añadido, fundamentalmente microporoso, que presenta un elevado contenido en nitrógeno, y que puede emplearse como adsorbente en la captura de gases invernadero y en la purificación de mezclas CO₂/H₂.

b) La presente invención proporciona una solución alternativa a la eliminación (incineración o depósito en vertedero) de residuos sólidos industriales del Sector del Curtido. Los residuos industriales del curtido vegetal son un producto sin valor que se generan en operaciones mecánicas en el proceso industrial de obtención de pieles curtidas con taninos vegetales, y que presenta un contenido en nitrógeno muy superior al que presentan la mayoría de los precursores habitualmente empleados en carbones activados.

c) Las características intrínsecas a destacar de este residuo, frente a la mayoría de los precursores utilizados en la obtención de carbones activados son:

- Alto contenido en nitrógeno (7,51 %), superior a lo que presentan la mayoría de los precursores.

- Bajo contenido en cenizas (2,6 %), y ausencia de metales pesados.

- Se trata de un material libre de cromo, frente a los residuos procedentes del curtido mineral con sales de cromo.

d) Asimismo, como alternativa se obtiene un carbón activado a partir de una piel de origen bovino sin curtir exenta de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, que presenta un relevante contenido en nitrógeno (de hasta 17,9%), y un bajo contenido en cenizas (de hasta 1,23 %).

e) El procedimiento de la invención, obtención de carbones activados a partir de residuos sólidos del curtido vegetal por activación química con hidróxido de potasio, no se encuentra recogido en la literatura científica.

f) El procedimiento descrito es un método simple y directo que podría permitir la preparación a escala industrial de carbones activados con muy buenas propiedades para ser utilizados como materiales adsorbentes en la captura de gases de efecto invernadero (CO₂) y la purificación de mezclas CO₂/H₂.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Efecto de la porosidad de los carbones activados (área superficial específica equivalente-BET) y su porcentaje de nitrógeno (ambos en base libre de cenizas) en la capacidad de captura de CO₂.

Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de los carbones activados obtenidos en la presente invención, a partir de residuos industriales del cuero (línea con círculos negros) y a partir de piel sin curtir (línea con círculos blancos).

Figura 3. Isotermas de adsorción de CO₂ a 0°C de los carbones activados obtenidos en la presente invención, a partir de residuos industriales del cuero (línea con círculos negros) y a partir de piel sin curtir (línea con círculos blancos).

Figura 4. Isotermas de adsorción de alta presión (hasta presiones de 3M y 4MPa) de CO₂ e H₂ a 25°C de los carbones activados obtenidos en la presente invención.

EJEMPLOS DE LA REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación se aportan detalles experimentales más concretos sobre el carbón activado objeto de interés y el método de obtención del mismo, analizando sus propiedades físicoquímicas, así como su capacidad de captura y purificación de gases.

5 **Ejemplo 1. Preparación del carbón activado a partir de la activación del residuo sólido de piel bovina curtida**

Se procedió al secado de residuos industriales del cuero compuestos de rebajaduras, recortes y polvo de esmerilado, después de lo cual se trituró mediante molienda con molinos de cuchillas (modelos Giuliani SLBM 150 y Plasmak MRV22-300B) y se mezcló para formar el precursor.

10 Una masa de 10 g de este residuo de cuero seco fue mezclada en estado sólido (mezcla física) con 3,5 g de hidróxido de potasio (agente activante). La mezcla obtenida fue dispuesta en una navicilla de alúmina Alsint, y tratada térmicamente en un horno horizontal-tubular y eléctrico. Las condiciones de activación fueron: rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹, temperatura final de la activación química de 750 °C, tiempo de permanencia a la Tª final de 60 min y flujo de nitrógeno de 150 ml min⁻¹.

15 Tras el proceso de activación química, el material obtenido es necesario lavarlo, para ello, se toman 4 g de material activado, y se mezclan con 30 ml de una disolución de HCl 5M. Transcurridas al menos 12 h, se centrifuga la muestra durante 15 min a 3500 rpm, y se separa el sobrenadante. El exceso de ácido se elimina con sucesivos lavados de agua destilada hasta pH próximo al del agua. Los materiales así obtenidos fueron secados en una estufa a 105°C durante 12 horas y posteriormente en una estufa de vacío a 80°C durante 12 horas.

20 En la tabla 1 se presentan las características químicas de los materiales precursores y los carbones activados obtenidos por activación química con hidróxido de potasio. Estos datos se comparan con los de un carbón activado comercial recogido de la literatura científica. El análisis elemental (C, N) de los precursores y los carbones activados se llevó a cabo en un equipo automático (LECO CHN-2000), y el contenido en cenizas fue determinado según la norma UNE 32004 (Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas).

25 El contenido en taninos combinados fue calculado por sustracción a partir de 100% de las siguientes determinaciones para la composición del cuero (expresado como porcentaje de peso seco y desgrasado): sustancia piel (% colágeno) (IUC-10 / ISO 5397), cenizas (IUC-7 / EN ISO 4047), materia orgánica e inorgánica soluble en agua (IUC-6 / EN ISO 4098)

30 Estos análisis fueron llevados por medio de test IUC (*International Union Chemical Test*) los cuáles son métodos de análisis químicos empleados por la *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* (IULTCS) para el análisis de productos de cuero.

El residuo sólido de piel presenta un bajo contenido en cenizas, 2,6%, y un alto contenido en nitrógeno, 7,51%. Asimismo presenta un elevado contenido tanto en taninos combinados (30-35 %) como en colágeno (45-60 %). El elevado contenido en colágeno corrobora el alto valor de nitrógeno en el precursor. El carbón activado a partir de este residuo, muestra un valor de cenizas de 1,7% y un contenido en nitrógeno de 2,6%.

35 **Tabla 1. Análisis elemental, cenizas, taninos combinados y colágeno de los precursores y carbones activados**

		Cenizas	C	N	Taninos	Colágeno
PRECURSOR	Piel desgrasada y deshidratada	1,23	46,40	17,89	0	~100
	Residuo	2,59	48,21	7,51	30-35	45-60
CARBÓN ACTIVADO procedente de:	Piel desgrasada y deshidratada	1,23	78,66	6,21	-	-
	Residuo	1,68	87,44	2,52	-	-
CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL	F400	6,10	89,55	0,25	0	0

40 En la tabla 2 se presentan las características texturales de los precursores y carbones activados obtenidos, comparadas con los de un carbón activado comercial recogido de la literatura científica. La caracterización textural de los materiales se llevó a cabo mediante adsorción física de nitrógeno a -196 °C, aplicando la metodología BET (Brunauer, Emmett y Teller) para el cálculo del área superficial específica y el método DFT (Density Functional

5 Theory) para la obtención del volumen de microporos y mesoporos. De la adsorción física de CO₂ a 0 °C y aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich a la isoterma de adsorción se obtiene el volumen de microporos (W₀), el tamaño de microporos (L₀) y la energía característica de adsorción (E₀). Estos análisis se realizaron en equipos automáticos, Micromeritics ASAP 2420 y Quantachrome NOVA 4000, respectivamente. Previamente a los análisis de adsorción, las muestras se desgasifican a 120 °C durante 18 h.

10 El precursor tiene un área superficial específica BET inferior a 5 m²g⁻¹ frente al carbón activado obtenido a partir de este residuo que presenta un área superficial específica equivalente- BET de 1602 m²g⁻¹. El volumen de microporos y mesoporos calculados por DFT para el adsorbente es de 0.512 y 0.021 ccg⁻¹, respectivamente, y el volumen total de poros a presión relativa de 0,99 es de 0,729 ccg⁻¹. De la isoterma de adsorción de CO₂ a 0°C, el adsorbente procedente del residuo presenta un volumen de microporos de 0,509 cc g⁻¹, un tamaño de microporos de 0,84 nm y una energía característica de adsorción de 24,2 kJmol⁻¹.

Tabla 2. Caracterización textural de los precursores y carbones activados

		Adsorción de N ₂ a -196 °C				Adsorción de CO ₂ a 0 °C		
		S _{b_{et}} (m ² g ⁻¹)	V _t (cc P/P ₀ =0,99 g ⁻¹)	V microp (cc g ⁻¹)	V mesop (cc g ⁻¹)	W ₀ (cc g ⁻¹)	L ₀ (nm)	E ₀ (kJ mol ⁻¹)
PRECURSOR	Piel desg. y desh.	< 5	0,011	-	-	-	-	-
	Residuo	< 5	0,034	-	-	-	-	-
CARBÓN ACTIVADO procedente de:	Piel desg. y desh.	1949	0,859	0,641	0,057	0,505	0,88	23,6
	Residuo	1602	0,729	0,512	0,021	0,509	0,84	24,2
CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL	F400	1063	0,672*	0,51 (por DR)	0,114*			

* Datos experimentales propios.

15 En la tabla 3 se presentan las capacidades de captura de CO₂ e H₂ para los carbones activados obtenidos, comparados con un carbón activado comercial recogido de la literatura científica. Para determinar la capacidad de captura de CO₂ e H₂ de los adsorbentes se realiza el análisis de las isotermas de adsorción de CO₂ e H₂ a alta presión obtenidas en una balanza de suspensión magnética (modelo Rubotherm-VTI). Las isotermas de adsorción se realizan a 25°C de temperatura, hasta una presión de 3MPa para CO₂ y 4MPa para H₂. Previamente a los análisis, las muestras son desgasificadas a 120°C y alto vacío (~ 10⁻⁷ kPa) durante 4 h.

20 La capacidad de captura de CO₂ llega a valores de 51,24% en peso de CO₂ a una presión final de 3MPa para el carbón activado obtenido a partir de este residuo, y la adsorción de H₂ (% en peso de H₂) a 0,27% a una presión final de 4MPa.

Tabla 3. Capacidad de captura de CO₂ e H₂ de los carbones activados obtenidos del residuo y de la piel sin curtir, frente a un carbón activado comercial

		Adsorción de CO ₂ a 3MPa	Adsorción de H ₂ a 4MPa
CARBÓN ACTIVADO procedente de:	Piel desg. y desh.	67,42%	0,25%
	Residuo	51,24%	0,27%
CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL	F400	32,6%	0,18% *

25 * Datos experimentales propios.

Ejemplo 2. Preparación del carbón activado a partir de la activación de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona de acuerdo con la presente invención.

Como la piel empleada ya está seca por el empleo de la acetona, no es necesario proceder a su secado previo, pero sí triturada.

5 Una masa de 10 g de esta piel desgrasada y deshidratada de origen bovino fue mezclada en estado sólido (mezcla física) con 2.6 g de hidróxido de potasio. Tras el mezclado físico del material con el agente activante se procede a la activación química. Todas las variables experimentales tanto para la activación química como para el lavado de la muestra activada son las mismas que las utilizadas en el ejemplo 1.

10 Como se puede observar en la tabla 1, la piel desgrasada y deshidratada presenta un bajo contenido en cenizas, 1,2%, y un relevante contenido en nitrógeno, 17,9%, proveniente del colágeno de la piel (100%). El carbón activado a partir de este material, muestra un valor de cenizas de 1,2% y un contenido en nitrógeno de 6,3%.

15 En la tabla 2 se observa que el precursor tiene un área superficial específica BET inferior a $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ frente al carbón activado obtenido a partir de la piel sin curtir desgrasada y deshidratada que presenta un área superficial específica equivalente- BET de $1949 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El volumen de microporos y mesoporos calculados por DFT para el adsorbente es de $0,641$ y $0,057 \text{ ccg}^{-1}$, y el volumen total de poros a presión relativa de $0,99$ es de $0,859 \text{ ccg}^{-1}$. De la isoterma de adsorción de CO_2 a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, el adsorbente procedente de la piel desgrasada y deshidratada presenta un volumen de microporos de $0,505 \text{ cc g}^{-1}$, un tamaño de microporos de $0,88 \text{ nm}$ y una energía característica de adsorción de $23,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

20 En la tabla 3 se observa que la capacidad de captura de CO_2 llega a valores de 67,42% en peso de CO_2 a una presión final de 3MPa para el carbón activado obtenido a partir de la piel desgrasada y deshidratada, y la adsorción de H_2 (% en peso de H_2) a 0,25% a una presión final de 4MPa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Rodríguez-Reinoso. Handbook of Porous Solids. 3, 1766-827, 2002.
- 25 [2] S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, R. Perry. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. The Science of The Total Environment, 116 (1-2), 31-52, 1992.
- [3] Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. Journal of Environmental Management, Volume 85, Issue 4, December 2007, Pages 833-846. Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Utrilla, Manuel Sánchez-Polo.
- [4] H. Marsh, F. R. Reinoso. Activated Carbon. 2006.
- 30 [5] Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 11, Issue 9, December 2007, Pages 1966-2005. O. Ioannidou, A. Zabaniotou
- [6] Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. Carbon, Volume 30, Issue 7, 1992, Pages 1111-1118. F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio
- 35 [7] "Activated carbon from plant sources and process for its preparation". By Macias Gallego, Carlos; Perez Castells, Rafael; Aguado Arroyo, Francisco. From Span. (2008), ES 2301381 A1 20080616. Language: Spanish, Database: CAPLUS
- [8] "A method of producing granular activated carbon" by Macdowall James Duff, Norit Uk April 1991, EP0423967-1991-04-24.
- [9] "Production of high quality activated carbon", Yosiro Otawa, Amagasaki, Japan, Nov. 12, 1991, US5064805.
- 40 [10] "Manufacture of activated carbon from leather scrap". By Usui, Teruhiko; Nishitani, Kazuhiko; Kubota, Yasuhiro; Okuhara, Yukiko. From Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), JP 11228120 A 19990824. Language: Japanese, Database: CAPLUS
- [11] Kantarli, I.C., Yanik, J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. Journal of Hazardous Materials, 179, 348-356, 2010.
- 45 [12] O. Yilmaz, I. Cem Kantarli, M. Yuksel, M. Saglam, J. Yanik. Conversion of leather wastes to useful products. Resources, Conservation and Recycling, 49 (4), 436-48, 2007.
- [13] L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira, L. C. M. Costa. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. Materials Letters, 62 (21-22), 3710-2, 2008.

- [14] Martinez-Sanchez, M.A., Orgiles-Barcelo, C., Martin-Martinez, J.M., Rodriguez-Reinoso, F. Activated carbons from chromium-tanned leather waste. in: G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens, A.V. Bridgewater (Eds.), *Pyrolysis and Gasification*. Elsevier, pp. 439-443, 1989.
- 5 [15] G. Sekaran, K. A. Shanmugasundaram, M. Mariappan. Characterization and utilisation of buffing dust generated by the leather industry. *Journal of Hazardous Materials*, 63 (1), 53-68, 1998.
- [16] H. Weiss, *Gas Sep. and Purif.* 2 (1988) 171.
- [17] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz and R. Williams, *Int J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 747.
- [18] "Process for CO₂ gas separation from a gas mixture". By Seron, Alain; Delorme, Fabian; Fouillac, Christian. From *Fr. Demande* (2008), FR 2911517 A1 20080725. Language: French, Database: CAPLUS
- 10 [19] "Carbon dioxide capture and mitigation of carbon dioxide emissions". By Grimes, Patrick; Lackner, Klaus S.; Krevor, Samuel C.; Zeman, Frank S.. From *PCT Int. Appl.* (2005), WO 2005108297 A2 20051117. Language: English, Database: CAPLUS
- [20] "Use of activated carbon adsorbent for pressure swing adsorption for producing hydrogen". By Golden, Timothy Christopher; Farris, Thomas Stephen; Maliszewskyj, Robin Joyce; Cook, Tracey Ann. From *Eur. Pat. Appl.* (2000), EP 1033346 A2 20000906. Language: English, Database: CAPLUS
- 15 [21] Adzet DJM, Sorolla DRSS, Castell JC. Dry Biomaterial Production From Fresh Hides And Skins. *Journal of the American Leather Chemists Association* 2010;105(11):7.
- [22] Y. Gensterbluma, P. van Hemert, P. Billemont, A. Busch, D. Charrière, D. Lia, B.M. Krooss, G. de Weireld, D. Prinz, K.-H.A.A. Wolf. European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I: Activated carbon. *CARBON*, 47, 2958–2969, 2009.
- 20 [23] Ranjani V. Siriwardane, Ming-Shing Shen, Edward P. Fisher, and James A. Poston. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, 15, 279-284, 2001.
- [24] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Applied Surface Science* 254, 7165–7172, 2008.
- 25 [25] Trevor C. Drage, James M. Blackman, Cova Pevida, and Colin E. Snape. Evaluation of Activated Carbon Adsorbents for CO₂ Capture in Gasification. *Energy & Fuels*, 23, 2790–2796, 2009.
- [26] S. Sircar, T. C. Golden and M. B. Rao. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 34, 1, 1-12, 1996.
- 30 [27] Anfruns, A., Canals-Batlle, C., Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Linares-Solano, A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J. Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge. *Water Science and Technology*, 59, 1371-1376, 2009.
- [28] Anna, R., Lillo-Ródenas, M.A., Canals-Batlle, C., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. A new generation of sludge-based adsorbents for H₂S abatement at room temperature. *Environmental Science and Technology*, 41, 4375-4381, 2007.
- 35 [29] Lillo-Ródenas, M.A., Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 142, 168-174, 2008.
- [30] Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, 65, 132-140, 2006.
- 40 [31] Canals-Batlle, C., Ros, A., Lillo-Ródenas, M.A., Fuente, E., Montes-Morán, M.A., Martín, M.J., Linares-Solano, A. Carbonaceous adsorbents for NH₃ removal at room temperature. *Carbon*, 46, 176-178, 2008.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un carbón activado libre de cromo, de área superficial específica equivalente BET igual o inferior a $1950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de microporos y de mesoporos igual o inferior a $0,641 \text{ ccg}^{-1}$ y $0,057 \text{ ccg}^{-1}$ respectivamente, caracterizado por que presenta un contenido en nitrógeno comprendido entre 2,5% y 6,2% del peso total del carbón activado, incluidos ambos límites, en forma de grupos funcionales nitrogenados.
- 10 2. Un método de obtención de un carbón activado como el descrito en la reivindicación 1, donde el material de partida se selecciona entre residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina; y piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 15 a) secar el material de partida, cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina;
- b) triturar el material de partida, y además mezclarlo cuando se emplean residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina para la obtención de un precursor del carbón activado;
- 20 c) someter el precursor a tratamiento termoquímico de activación, mezclando dicho precursor con hidróxido de potasio como agente activante y someter la mezcla a calentamiento;
- d) lavar el carbón activado con ácido clorhídrico y posteriormente con agua destilada; y
- e) secar el carbón activado previamente lavado.
- 25 3. El método según la reivindicación anterior, donde los residuos industriales del curtido vegetal de piel bovina son seleccionados entre rebajaduras, recortes, polvo de esmerilado y cualquier combinación de los mismos.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, donde los residuos industriales se secan en la etapa a) a 28°C durante 5 días.
- 30 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde el material de partida se tritura a un tamaño igual o inferior a 1 mm.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde en la etapa a) se secan las rebajaduras y los recortes, y en la etapa b) se trituran y se mezclan con el polvo de esmerilar.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, donde el precursor del carbón activado se mezcla con el hidróxido de potasio en una proporción en peso de 0,35:1 de agente activante:precursor obtenido a partir de residuos, y en una proporción de 0,25:1 de agente activante:precursor obtenido a partir de piel sin curtir.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde la mezcla precursor-agente activante se dispone en un soporte de alúmina para proceder a su calentamiento.
- 35 9. El método según la reivindicación 8, donde el soporte es una navecilla de alúmina.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, donde el calentamiento al que se somete la mezcla en la etapa c) comprende las siguientes características:
- 40 - rampa de calentamiento comprendida entre 3°Cmin^{-1} y 10°Cmin^{-1} incluidos ambos límites;
- temperatura final de la activación química comprendida entre 700°C y 800°C incluidos ambos límites;
- tiempo de permanencia a la T^a final de un tiempo comprendido entre 50 y 70 minutos; y
- flujo de gas inerte comprendido entre 100 y 200 mlmin^{-1} , incluidos ambos límites.
11. El método según la reivindicación 10, donde el calentamiento al que se somete la mezcla en la etapa c) comprende las siguientes características:
- rampa de calentamiento: 5°Cmin^{-1} ;

- temperatura final de la activación química: 750°C;
- tiempo de permanencia a la Tª final: 60 min; y
- flujo de gas inerte: 150 mlmin⁻¹.

- 5 **12.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, donde en la etapa d) se lava el material obtenido en la etapa de tratamiento termoquímico con una disolución de ácido clorhídrico 5M, utilizando posteriormente agua destilada para eliminar el exceso de ácido.
- 10 **13.** El método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, donde el material obtenido en la etapa d) se seca mediante un primer calentamiento a una temperatura comprendida entre 100°C y 110°C incluidos ambos límites durante un tiempo comprendido entre 10 y 14 horas, seguido de un segundo calentamiento a una temperatura comprendida entre 70°C y 90°C incluidos ambos límites durante un tiempo comprendido otra vez entre 10 y 14 horas.
- 14.** Uso del carbón activado descrito en la reivindicación 1, en procesos de retención de gases.
- 15.** Uso según la reivindicación anterior, donde el proceso es seleccionado entre captura de gases de efecto invernadero y purificación de mezclas CO₂/H₂.
- 15 **16.** Uso según la reivindicación anterior, donde el gas de efecto invernadero es CO₂.
- 17.** Uso de piel bovina sin curtir libre de taninos, desgrasada y deshidratada con acetona como materia prima en un método de obtención de carbones activados de acuerdo a lo descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13.

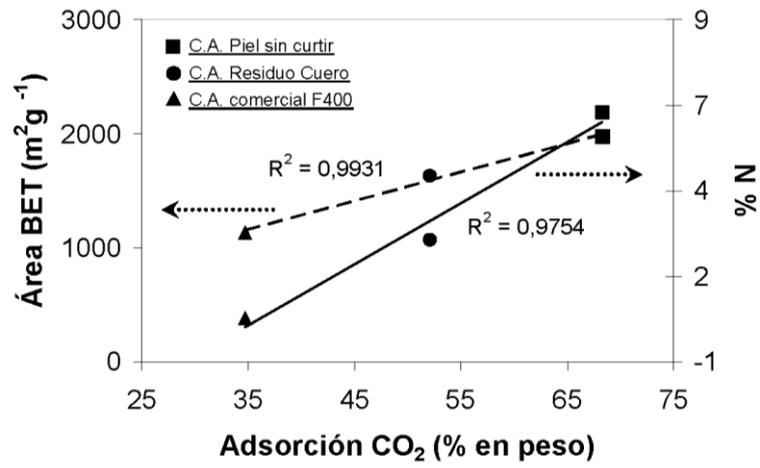


Figura 1

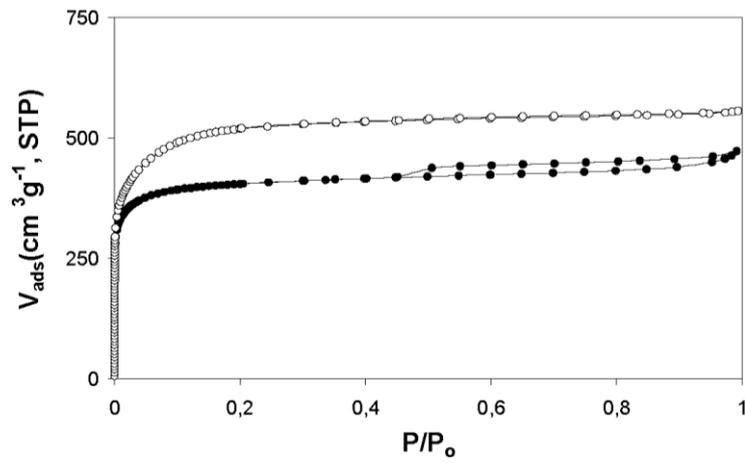


Figura 2

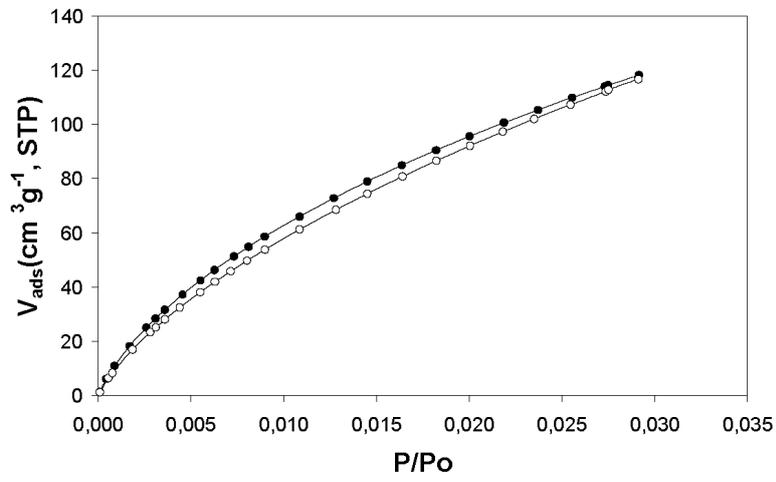


Figura 3

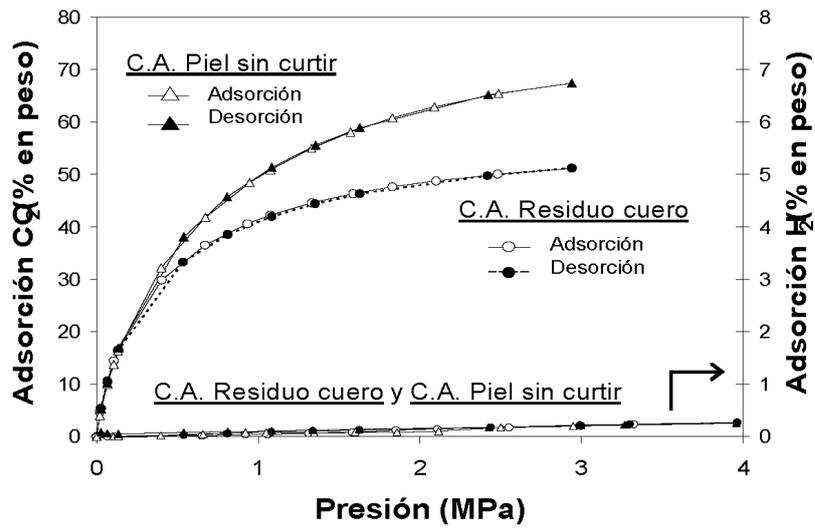


Figura 4



- ②① N.º solicitud: 201131929
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.11.2011
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/08** (2006.01)
B09B3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GIL et al. Valorization of solid wastes from the leather industry: preparation of activated carbon by thermochemical processes. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy. Madrid Noviembre 2009, apartados b y c.	1-17
A	FUENTE et al. Evidence for the presence of cyanide during carbon activation by KOH. Carbon, 2010, Vol. 48, páginas 1032-1037, apartado 2.1.	1-17
A	OLIVEIRA et al. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. Materials Letters, 2008, Vol. 62, páginas 3710-3712, apartados 2.1-3.	1-17
A	YILMAZ et al. Conversion of leather wastes to useful products. Resources, Conservation and Recycling, 2007, Vol. 49, páginas 436-448, tabla 6, apartado 3.4.	1-17
A	SEKARAN et al. Characterization and utilization of buffing dust generated by the leather industry. Journal of Hazardous Materials, B, 1998, Vol. 63, páginas 53-68, apartados 2.3 y 3.3.	1-17
A	KANTARLI et al. Activated carbon from leather shaving wastes and its applicaiotns in removal of toxic materials. Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 179, páginas 348-336, apartado 3.2.2 y conclusiones	1-17

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
22.02.2013

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/4

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

C01B, B09B

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, NPL, XPESP, TXTE, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.02.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	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	GIL et al. 1st Spanish National conference on Advances in Materials REcycling and Eco.Energy. Madrid 2009	
D02	FUENTE et al. Carbon, 2010, Vol. 48, páginas 1032-1037	

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 carbón activado libre de cromo para su uso en procesos de retención de gases de área superficial específica equivalente BET igual o inferior a 1950 m²g⁻¹ y un volumen de microporos y mesoporos igual o inferior a 0,641 ccg⁻¹ y 0,057 ccg⁻¹ respectivamente que tiene un contenido en nitrógeno comprendido entre 2,5 y 6,2 %. También es objeto de la invención el método de obtención de dicho carbón activado a partir de residuos sólidos industriales de curtido vegetal de piel bovina o de piel bovina sin curtir libre de taninos mediante activación química con hidróxido de potasio.

El documento D1 divulga un carbón activado libre de cromo de área superficial comprendida entre 764 y 2701 m²/g con un volumen de microporos comprendido entre 0,5 y 1,2 cm³/g y un cierto grado de mesoporosidad que varía en función de la concentración del agente de activación y que tiene un contenido en nitrógeno comprendido entre 1,2 y 3,96 %. Este carbón activado tiene aplicación en procesos de retención de gases. El método de obtención de dicho carbón activado es a partir de residuos del curtido vegetal de piel bovina mediante activación con hidróxido de potasio con una relación KOH/soporte comprendida entre 0.5 y 1. (Ver tabla 3).

El documento D2 divulga un carbón activado obtenido a partir de residuos libres de cromo del curtido de piel mediante activación con hidróxido potásico con una relación KOH/soporte de 1 y calentamiento a una temperatura comprendida entre 750 y 850°C en una navecilla de alúmina como soporte. No se encuentran divulgadas las características del carbón activado obtenido. (Ver aptdo 3.1).

Ninguno de los documentos D1 y D2 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para la obtención de un carbón activado libre de cromo de área superficial elevada y un alto contenido en nitrógeno en el que el grado de mesoporosidad tenga un valor de 0.057 ccg⁻¹ ni un procedimiento de obtención de carbón activado a partir de los residuos sólidos industriales del curtido vegetal de piel bovina que utilice como agente activante hidróxido de potasio en una relación activante/soporte de 0.35, responsable de que el grado de mesoporosidad sea superior al recogido en el estado de la técnica y consiguiendo así un carbón activado de mayores prestaciones en cuanto a sus propiedades de adsorción.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 17 de la solicitud es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).