

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 980**

51 Int. Cl.:

C01B 32/20 (2007.01)

H01M 4/583 (2010.01)

C01B 32/205 (2007.01)

C01B 32/21 (2007.01)

H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2017** **PCT/EP2017/051818**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017** **WO17129774**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2017** **E 17704407 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 3408225**

54 Título: **Aditivos de acción catalítica para coques procedentes de petróleo o procedentes de carbón**

30 Prioridad:

29.01.2016 DE 102016201430

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

73 Titular/es:

SGL CARBON SE (100.0%)
Söhnleinstrasse 8
65201 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

WALTER, HERIBERT;
FROHS, WILHELM;
DAIMER, JOHANN;
CHRIST, MARTIN;
ÖTTINGER, OSWIN;
KETTERER, BERNT y
GALBIATI, IVANO

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 978 980 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aditivos de acción catalítica para coques procedentes de petróleo o procedentes de carbón

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales de grafito así como a su uso para baterías de iones de litio.

10 Para la producción de materiales de grafito se pueden utilizar coques procedentes de petróleo o procedentes de carbón, que se producen, por ejemplo, con ayuda de un coquizador retardado. En este sentido se procesan para dar coque residuos de petróleo, breas de alquitrán de hulla o residuos de la gasificación del carbón, de la hidrogenación del carbón o de la síntesis de Fischer-Tropsch. La coquización retardada es un procedimiento de conversión en las refinerías de petróleo en el que se coquizan residuos viscosos de alto peso molecular (procedimiento de coquización retardada). Aceites muy pesados que surgen como residuos durante el procesamiento del petróleo, residuos de vacío (aceite en suspensión, decantoil, alquitrán térmico o alquitrán de etileno), brea de alquitrán de hulla, residuos de 15 gasificación del carbón, hidrogenación del carbón y/o residuos de la síntesis de Fischer-Tropsch (aceites de cera) son líquidos o pastosos a temperatura ambiente, o tienen temperaturas de reblandecimiento muy bajas, de modo que una implementación de la adición de aditivos no representa un obstáculo para un experto en la materia.

20 El coquizador retardado se compone esencialmente de dos unidades, un calentador de flujo continuo (horno de coquización) y dos tambores de coque cargados alternativamente (tambores de coquización). Los residuos se calientan a aproximadamente 450-550 °C en un calentador de agua instantáneo.

25 Los coques así obtenidos pueden calcinarse y transformarse mediante un tratamiento térmico adicional por encima de 2200 °C en grafito sintético.

30 Una técnica de procedimiento clásica es la grafitización de Acheson (documento US 702.758). El horno se compone de un lecho horizontal de materiales refractarios, cabezales que transportan la carga eléctrica al horno y paredes laterales largas hechas de bloques de hormigón, placas de acero o malla de acero. El suelo se enfría con aire y se carga con una capa de materiales aislantes, por ejemplo carburo de silicio granulado, coque metalúrgico, arena o aserrín. Los mismos materiales se utilizan para aislar las paredes laterales y la superficie del horno. El negro de humo se utiliza como material aislante, particularmente cuando se desea un menor contenido de cenizas en el producto de grafito. El material que se va a grafitizar se coloca entre los cabezales del horno, normalmente de forma horizontal y perpendicular al flujo de la corriente eléctrica. Los hornos de Acheson son estructuras sólidas muy adecuadas para grafitizar todas las formas posibles. Menos satisfactorios son la elevada proporción de material muerto, los largos 35 tiempos de calentamiento y enfriamiento, que para un proceso de grafitización llevan a un tiempo de producción de aproximadamente 2 a 6 semanas, el correspondiente alto consumo energético y la falta de homogeneidad del producto.

40 Otra instalación para grafitizar en posición horizontal con paso de corriente continua a través del material que se va a grafitizar es el horno de Castner, que actualmente se utiliza mucho en instalaciones industriales (documento DE10244351A), dado que este, debido a la entrada de energía directa, consume menos energía y permite tiempos de proceso claramente más cortos, de pocos días.

45 Otra tecnología de procedimiento es la grafitización en lecho fluidizado (documento EP0274165B1), que se utiliza, por ejemplo, para limpiar el coque para su uso adicional como materia prima. En este procedimiento según Desulco® se porta una granulación por un lecho fluidizado. La dirección de vertido tiene lugar por gravimetría de arriba abajo, dirigiéndose una corriente de nitrógeno en contra de la dirección de vertido. Se coloca un lecho fluidizado en un punto estrecho del reactor. Dependiendo del tipo de estructura, el tiempo de residencia del coque puede ser de solo algunos segundos.

50 Las altas temperaturas se producen localmente debido a los microarcos entre las partículas, granos o gránulos individuales. La temperatura no se puede medir. Una alta descarga de material fino y gases combustibles en un postquemador volátil evita la emisión de productos de disociación. Desventajas considerables de este procedimiento son el tiempo de actuación muy corto descrito y un grado de grafitización relativamente bajo, que no es muy adecuado para la producción de, por ejemplo, materiales anódicos para baterías de iones de litio.

60 La síntesis de Fischer-Tropsch es un procedimiento a gran escala para la licuefacción del carbón. Esto ocurre mediante la conversión catalítica heterogénea del gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, en una amplia gama de hidrocarburos gaseosos y líquidos. El procedimiento de Bergius es otro procedimiento a gran escala en el que los hidrocarburos se producen hidrogenando carbón con hidrógeno en una reacción exotérmica.

Estos materiales de grafito se pueden utilizar con litio como materiales de intercalación de litio en materiales de ánodo para baterías de iones de litio. Esto permite producir células seguras con buena eficiencia de ciclización.

65

La eficiencia de ciclización describe la eficiencia de Coulomb a lo largo de un número de ciclos de carga y descarga. La eficiencia de Coulomb es la relación entre la cantidad de carga que sale de la batería de iones de litio durante la descarga y la que entra durante la carga.

5 El documento US2011/044881 describe un procedimiento para la producción de coque con un coeficiente de dilatación térmica seleccionado a partir de extractos de disolventes de carbón, que se usa como material de partida para un producto de grafito con un coeficiente de dilatación térmica deseado.

10 En la solicitud de patente US2014/0349173A1 se utilizan catalizadores tal como hierro, níquel, titanio, silicio y boro, así como sus carburos y óxidos, para la grafitización de Acheson (página 4, párrafo [0062]). Mediante estos catalizadores se consigue un mejor grado de grafitización.

15 Sin embargo, las desventajas de este procedimiento son cantidades de catalizador considerables (entre el 3 y el 30 % en peso) así como una distribución no homogénea del catalizador. Precisamente en el caso de tamaños de partículas de coque más grandes, los catalizadores mezclados en la fase aglutinante se encuentran en la superficie de las partículas de coque y, por tanto, no están distribuidos de forma homogénea.

20 El objetivo de la invención es proporcionar un catalizador distribuido homogéneamente en los granos de coque individuales.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción de materiales de grafito, en donde están comprendidas las siguientes etapas:

25 a) añadir al menos un catalizador eficaz para una grafitización catalítica, seleccionado de al menos un compuesto de los óxidos y carburos del grupo con los elementos hierro, níquel, titanio, silicio y boro a residuos de petróleo, brea de alquitrán de hulla y/o residuos de la gasificación del carbón, síntesis de Fischer-Tropsch o hidrogenación del carbón en un coquizador retardado;

30 b) producir un coque verde dopado en un coquizador retardado, en donde por el término dopado se entiende que el coque contiene un catalizador distribuido homogéneamente,

c) calcinar el coque verde dopado obtenido de la etapa b) a 1100-1400 °C para dar un coque calcinado dopado

35 d) triturar mecánicamente el coque calcinado dopado;

e) formar un cuerpo verde a partir del coque calcinado dopado de la etapa d) junto con un aditivo aglutinante y carbonizar posteriormente el cuerpo verde a 600 - 1400 °C;

40 f) grafitizar el cuerpo verde carbonizado de la etapa d) a temperaturas superiores a 2600 °C, preferiblemente superiores a 2800 °C y de manera especialmente preferible superiores a 3000 °C en la grafitización de Acheson o Castner o mediante una grafitización en polvo continua o por lotes del polvo de la etapa d);

g) moler el cuerpo de la etapa f).

45 En el marco de la invención se entiende por coque verde un coque que se ha producido y descargado en una coquizador retardado. Por el término dopado se entiende que el coque contiene un catalizador distribuido homogéneamente. La calcinación es un tratamiento a temperatura de 1100 a 1400 °C del coque verde dopado para liberarlo de hidrocarburos volátiles restantes. Mediante este procedimiento se puede reducir el contenido de catalizador en al menos el 50 %, entendiéndose por el contenido de catalizador en el marco de esta invención la proporción del catalizador con respecto a los eductos.

50 Mediante el procedimiento según la invención se consigue una distribución homogénea del catalizador dado que el catalizador se añade a los materiales de partida/eductos líquidos del coquizador retardado. Además, la cantidad de catalizador se puede reducir hasta como máximo el 15 % en peso con respecto a los eductos, lo que conduce a un efecto mejorado del catalizador. Mediante el uso del coque verde dopado con un catalizador en la producción de productos de grafito, debido a la distribución homogénea del catalizador en el coque solo se necesita una cantidad menor de aglutinante, preferiblemente del 2 - 10 % en peso, que en el caso de una distribución heterogénea. Debido a la pequeña cantidad de aglutinante, es necesario eliminar menos componentes volátiles, de modo que se puede crear más fácilmente un producto con mayor pureza. Los componentes volátiles del aglutinante y del catalizador se expulsan en la etapa de proceso del tratamiento de grafitización a alta temperatura.

65 Además, en este procedimiento se pueden usar las denominadas recetas gruesas. Por recetas gruesas se entiende que la composición del coque se compone de componentes más gruesos de valores d_{50} desde 100 μm hasta 20 mm. Esto tiene la ventaja de que los cuerpos verdes obtenidos a partir de las recetas gruesas se pueden carbonizar y grafitizar más fácil y rápidamente, ya que las recetas gruesas requieren una proporción de aglutinante claramente menor.

Además, los métodos de grafitización en polvo continuo que utilizan coques dopados según la invención pueden proporcionar grafito con un alto grado de grafitización.

5 El grado de grafitización es una cifra clave que describe la distancia entre los planos de la red. Para un grafito ideal, el espacio interplanar es d_{002} 0,3354 nm, lo que corresponde a un grado de grafitización de 1. El grado de grafitización 0 corresponde por definición a una distancia interplanar de 0,344 nm (según Maire y Mehring).

10 Se conoce por la bibliografía (véase, por ejemplo, C.L. Fan y col., Electrochimica Acta 75(2012) 311-315) que la capacidad de descarga del grafito en baterías de iones de litio aumenta casi linealmente con el grado de grafitización. La capacidad máxima de descarga teórica del grafito ideal es de 372 mAh/g.

15 Ventajosamente, el catalizador de la etapa a) es al menos un compuesto seleccionado del grupo SiC, SiO₂, Fe₂O₃ o TiO₂.

20 Ventajosamente, el coque calcinado dopado de la etapa c) contiene como máximo el 15 % en peso, preferiblemente el 1-10 % en peso, de manera especialmente preferible el 1-5 % en peso de catalizador. Con más del 15 % en peso de catalizador no se producen más efectos positivos y con menos del 1 % en peso la cantidad de catalizador utilizada no es suficiente para la grafitización catalítica.

25 Ventajosamente, el coque calcinado dopado en la producción del cuerpo verde en la etapa e) presenta un tamaño de grano máximo superior a 100 µm, preferiblemente de 1 a 20 mm. Si el tamaño es inferior a 100 µm y superior a 20 mm, el procesamiento en la producción del cuerpo verde se vuelve más difícil. Los tamaños de grano del coque calcinado dopado se determinan mediante análisis de tamizado (norma DIN I 66165-2016; procedimiento F).

30 Ventajosamente, la grafitización en la etapa f) es el procedimiento Castner en el caso de una grafitización de cuerpos moldeados y la grafitización continua en polvo en el caso de la grafitización en polvo.

35 En otra forma de realización ventajosa, preferiblemente el polvo de la etapa d) se mezcla adicionalmente con grafito natural en menos del 50 % en peso, preferiblemente del 10 al 30 % en peso, antes del conformado. La ventaja del uso de grafito natural es el aumento de densidad del cuerpo verde. Si se usa más del 50 % en peso, la producción del cuerpo verde se vuelve más difícil y si se utiliza menos del 10 % en peso de grafito natural no hay efectos positivos del grafito natural.

40 Ventajosamente, en la etapa e), el aglutinante para formar el cuerpo verde se selecciona del grupo formado por brea de alquitrán de hulla, betún, resina fenólica, resina de furano o cualquiera de sus mezclas.

45 En otra forma de realización ventajosa se añade adicionalmente un catalizador al aglutinante usado en la etapa e). Esto ofrece la ventaja de que el catalizador está presente tanto en los granos de coque como en el aglutinante, de modo que se produce una distribución homogénea del catalizador por toda la mezcla.

50 Ventajosamente el catalizador adicional se selecciona de al menos un compuesto de los óxidos y carburos del grupo con los elementos hierro, níquel, titanio, silicio y boro y presenta como máximo el 15 % en peso con respecto a la proporción de aglutinante. En el caso de una proporción de catalizador superior al 15 % en peso con respecto a la proporción de aglutinante, no se producen mejoras adicionales.

Se prefieren las siguientes mezclas con respecto al dopado:

- 55 a) coque calcinado dopado y aglutinante
- b) coque calcinado dopado, aglutinante con catalizador adicional
- c) coque calcinado dopado, grafito natural y aglutinante
- d) coque calcinado dopado, grafito natural, aglutinante con catalizador adicional

60 Ventajosamente, la grafitización se lleva a cabo a temperaturas superiores a 2600 °C, preferiblemente superiores a 2800 °C y de manera especialmente preferible superiores a 3000 °C. Esto asegura que el catalizador sea expulsado y se consiga un alto grado de grafitización de 0,90-1,0 del grafito sintético.

El grado de grafitización se determina en el marco de la invención según Maire y Mering (J. Maire, J. Mering, Chemistry and Physics of Carbon, vol. 6, Marcel Dekker, 1970, página 125 y siguientes).

65 Después de la grafitización, el material de grafito presenta ventajosamente una capacidad de carga final específica de 345 a 365 mAh/g, preferiblemente de 355 a 365 mAh/g. En el marco de la invención, para medir la capacidad de descarga (QE) de los materiales anódicos a base de carbono, se ensamblan celdas de prueba en formato de celda de

botón 2016 y se conectan a un ciclador de batería galvanostático. En este sentido, la celda se carga inicialmente con corriente constante (CC = corriente constante) a una tasa de corriente (la llamada tasa C) de 0,1C (1C corresponde a la corriente que la celda necesita para cargarse completamente en 1 hora) hasta una tensión de desconexión de 0 V, en donde se debe alcanzar una corriente de desconexión a C/50 bajo potencial constante (CV = tensión constante). A continuación, la celda se descarga nuevamente a una corriente constante hasta una tensión de 1,5 V y una tasa de corriente de 0,1C. En este sentido la capacidad de descarga QE se determina dividiendo la cantidad de carga determinada en mAh y la masa anódica específica.

El material de grafito según la invención se usa como material anódico en baterías de iones de litio.

Los siguientes ejemplos de realización sirven para explicar mejor la invención, aunque estos ejemplos de realización no representan una limitación de la invención.

Ejemplo de realización 1

Una brea de alquitrán de hulla con un punto de reblandecimiento de 60 °C se calienta hasta 150 °C y a este respecto se convierte en estado líquido. A esta masa fundida se añade polvo de SiC con un valor d_{50} de 50 μm . Esta dispersión mezclada con el catalizador se alimenta continuamente desde arriba al coquizador retardado.

Desde el punto de vista de la técnica del procedimiento, es a este respecto lo más sencillo que la sustancia de base (en este caso, brea de alquitrán de hulla) de la dispersión a la que se ha añadido el catalizador sea una corriente parcial de la alimentación del coquizador retardado.

Después del proceso de coquización retardada, el material se trituró y calcinó a 1300 °C.

El coque calcinado dopado con SiC se sometió a un análisis de cenizas y tenía un contenido de SiC de aproximadamente el 5 % en peso.

El coque dopado calcinado con un tamaño de grano máximo de 3 mm y mezclado con un 20 por ciento en peso de brea de alquitrán de hulla (aglutinante) con un punto de reblandecimiento de 90 °C y moldeado por extrusión (diámetro 90 mm).

A continuación, el material en barra se carbonizó y grafitizó en el horno de Castner a 2800 °C. A continuación, el material de grafito se procesó adicionalmente para dar polvo de material anódico con un tamaño de grano d_{50} de 20 μm .

El valor d_{50} indica el tamaño de partícula medio, en donde el 50 % de las partículas es más pequeño que el valor indicado. Los diámetros que se encuentran dentro de este intervalo se determinan con la difracción de luz láser (norma ISO 13320-2009).

El polvo se sometió a análisis de cenizas y se determinó que el contenido de Si era inferior a 100 ppm.

El análisis de rayos X del polvo reveló un valor d_{002} de 0,3359 nm y un tamaño de cristalito aparente con un valor L_c de 170 nm. El grado de grafitización de 0,94 es sorprendentemente alto.

A continuación, el polvo anódico se sometió a una prueba de celda de batería en una configuración de semicelda, es decir, con litio metálico como contraelectrodo. Después del ciclo de conformado, se determinó que la capacidad de descarga era de 360 mAh/g a una tasa de ciclización de C/10. Esto representa un muy buen resultado cercano a la capacidad teórica de 372 mAh/g.

Ejemplo de realización 2

Una brea de alquitrán de hulla con un punto de reblandecimiento de 60 °C se calienta hasta 150 °C y a este respecto se convierte en estado líquido. A esta masa fundida se añade polvo de SiC con un valor d_{50} de 50 μm . Esta dispersión mezclada con el catalizador se alimenta continuamente desde arriba al coquizador retardado.

Desde el punto de vista de la técnica del procedimiento, es a este respecto lo más sencillo que la sustancia de base (en este caso, brea de alquitrán de hulla) de la dispersión a la que se ha añadido el catalizador sea una corriente parcial de la alimentación del coquizador retardado.

Después del proceso de coquización retardada, el material se trituró y calcinó a 1300 °C.

El coque calcinado dopado con SiC se sometió a un análisis de cenizas y tenía un contenido de SiC de aproximadamente el 5 % en peso.

El coque dopado calcinado con un tamaño de grano máximo de 3 mm se mezcló con un 20 por ciento en peso de brea de alquitrán de hulla (aglutinante) con un punto de reblandecimiento de 90 °C, en donde al aglutinante se le añade el 5 por ciento en peso de catalizador (SiC) y se moldeó por extrusión (diámetro 90 mm).

A continuación, el material en barra se carbonizó y grafitizó en el horno de Castner a 2800 °C. A continuación, el material de grafito se procesó adicionalmente para dar polvo de material anódico con un tamaño de grano d₅₀ de 20 µm. El valor d₅₀ indica el tamaño de partícula medio, en donde el 50 % de las partículas es más pequeño que el valor indicado. Los diámetros que se encuentran dentro de este intervalo se determinan con la difracción de luz láser (norma ISO 13320-2009).

El polvo se sometió a análisis de cenizas y se determinó que el contenido de Si era inferior a 100 ppm.

El análisis de rayos X del polvo reveló un valor d₀₀₂ de 0,3357 nm y un tamaño de cristalito aparente con un valor Lc de 200 nm. El grado de grafitización de 0,95 es sorprendentemente alto.

A continuación, el polvo anódico se sometió a una prueba de celda de batería en una configuración de semicelda, es decir, con litio metálico como contraelectrodo. Después del ciclo de conformado, se determinó que la capacidad de descarga era de 362 mAh/g a una tasa de ciclización de C/10. Esto representa un muy buen resultado cercano a la capacidad teórica de 372 mAh/g.

Ejemplo comparativo A (estado de la técnica)

En este ejemplo se produjo grafito de manera análoga al ejemplo de realización 1. La diferencia consistía únicamente en que durante la producción de coque no se añadió ningún catalizador (SiC).

El análisis de rayos X del polvo de grafito reveló un valor d₀₀₂ de 0,3365 nm y un valor Lc de 100 nm. El grado de grafitización asciende por lo tanto a 0,87. En la prueba de celda de iones de litio análoga al ejemplo 1, la capacidad de descarga media ascendió a 337 mAh/g.

Ejemplo comparativo B (estado de la técnica)

En este ejemplo comparativo, de manera análoga al ejemplo comparativo A, no se añadió ningún catalizador durante la producción de coque. Sin embargo, en la receta en verde, el polvo de SiC solo se añadió a la brea aglutinante. A este respecto se probaron 3 mezclas con las siguientes relaciones, que se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Mezclas	Capacidad de descarga en mAh/g
5 % en peso SiC/75 % en peso coque/20 % en peso brea	345
10 % en peso SiC/70 % en peso coque/20 % en peso brea	350
15 % en peso SiC/64 % en peso coque/21 % en peso brea	360

Todas estas recetas se procesaron y analizaron de manera análoga al ejemplo 1. En la prueba de celda se determinaron las capacidades de descarga, que se introdujeron en la tabla 1.

Como muestra una comparación de los resultados del ejemplo de realización 1 y del ejemplo comparativo B, en el ejemplo comparativo B se obtienen buenas capacidades de descarga solo con contenidos de catalizador muy altos.

Mediante la adición del catalizador de grafitización tanto en el coque como a la brea aglutinante (véase el ejemplo de realización 2) se consigue una distribución homogénea del catalizador a lo largo de todo el material, mediante lo cual se consigue un aumento adicional de la capacidad de descarga.

La producción de grafito con el coque dopado muestra ventajas sorprendentes tanto en términos de rendimiento como de costes, que resultan del uso de materiales más eficiente en el catalizador de grafitización y de la mayor velocidad de proceso durante la carbonización y la grafitización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de materiales de grafito, **caracterizado por que** están comprendidas las siguientes etapas:
 - a)añadir al menos un catalizador eficaz para una grafitización catalítica, seleccionado de al menos un compuesto de los óxidos y carburos del grupo con los elementos hierro, níquel, titanio, silicio y boro a residuos de petróleo, brea de alquitrán de hulla y/o residuos de la gasificación del carbón, síntesis de Fischer-Tropsch o hidrogenación del carbón en un coquizador retardado;
 - b)producir un coque verde dopado en un coquizador retardado, en donde por el término dopado se entiende que el coque contiene un catalizador distribuido homogéneamente,
 - c)calcinar el coque verde dopado obtenido de la etapa b) a 1100-1400 °C para dar un coque calcinado dopado
 - d)triturar mecánicamente el coque calcinado dopado;
 - e)formar un cuerpo verde a partir del coque calcinado dopado de la etapa d) junto con un aditivo aglutinante y carbonizar posteriormente el cuerpo verde;
 - f)grafitizar el cuerpo verde carbonizado de la etapa e) a temperaturas superiores a 2600 °C, preferiblemente superiores a 2800 °C y de manera especialmente preferible superiores a 3000 °C en la grafitización de Acheson o Castner o mediante una grafitización en polvo continua o por lotes del polvo de la etapa d);
 - g)moler el cuerpo de la etapa f).
2. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como catalizador en la etapa a) se selecciona al menos un compuesto del grupo SiO_2 , Fe_2O_3 o TiO_2 .
3. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el coque dopado calcinado de la etapa b) comprende como máximo el 15 % en peso de catalizador.
4. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el coque dopado calcinado en la producción del cuerpo verde en la etapa e) un tamaño de grano máximo superior a 100 μm .
5. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la grafitización en la etapa f) en el caso de una grafitización de cuerpo moldeado es el procedimiento de Castner y en el caso de la grafitización en polvo es la grafitización en polvo continua.
6. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polvo de la etapa d) se mezcla antes del conformado adicionalmente con grafito natural en menos del 50 % en peso.
7. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la etapa e) el aglutinante para la producción de cuerpos moldeados se selecciona del grupo que comprende brea de alquitrán de hulla, betún, resina fenólica, resina de furano o cualquier mezcla de los mismos.
8. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 1 o 7, **caracterizado por que** al aglutinante usado en la etapa d) se le añade adicionalmente un catalizador.
9. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el catalizador adicional se selecciona de al menos un compuesto de los óxidos y carburos del grupo con los elementos hierro, níquel, titanio, silicio y boro y asciende como máximo al 15 % en peso con respecto a la proporción de aglutinante.
10. Procedimiento para la producción de materiales de grafito según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de grafito presenta una capacidad de carga final específica de 345 a 365 mAh/g después de la grafitización.