



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 259 920**

⑫ Número de solicitud: 200500750

⑬ Int. Cl.:

C01B 31/08 (2006.01)

C01B 31/10 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **01.04.2005**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2006**

Fecha de la concesión: **11.10.2007**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2007**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Neuchâtel**

⑳ Inventor/es: **Álvarez Centeno, Teresa y
Stoeckli, Hermann Friedrich**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento para la producción de carbones activos a partir de pulpa de manzana para su utilización en electrodos de condensadores eléctricos de doble capa (EDLC).**

㉓ Resumen:

Procedimiento para la producción de carbones activos a partir de pulpa de manzana para su utilización en electrodos de condensadores eléctricos de doble capa (EDLC). La presente invención describe un procedimiento para obtener carbones activos a partir de pulpa de manzana y su utilización como electrodos en condensadores eléctricos de doble capa (EDLC).

El procedimiento consiste en el tratamiento térmico de la pulpa de manzana procedente de la fabricación de la sidra y de los zumos de manzana, bajo atmósfera inerte y en la posterior activación con vapor de agua del carbonizado. Por último, los carbones activados son lavados con ácido clorhídrico para reducir su contenido de cenizas. Los carbones activos así obtenidos son esencialmente microporosos, con un tamaño de poro comprendido entre 8 y 15 Å, volumen de microporos en el rango 0.3-0.6 cm³g⁻¹ y área superficial específica BET entre 900 y 1600 m²g⁻¹. Adicionalmente, estos materiales presentan valores de capacidad eléctrica específica comprendidos entre 100 y 180 Fg⁻¹, aumentando hasta 250 Fg⁻¹ tras un proceso de oxidación electroquímica.

ES 2 259 920 B1

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de carbones activos a partir de pulpa de manzana para su utilización en electrodos de condensadores eléctricos de doble capa (EDLC).

Sector de la técnica

El nombre de carbón activado (o activo) se aplica a una serie de materiales carbonosos preparados artificialmente cuya principal característica es su alto grado de porosidad y su elevada superficie específica. Los productos comerciales tienen un área superficial específica-BET que está comprendida, generalmente, en el rango de 500 a 2000 m²g⁻¹.

Los carbones activos son ampliamente utilizados como adsorbentes para la separación y purificación tanto de gases como de líquidos y exista un gran consumo por parte de industrias azucareras, en la fabricación de grasas y aceites, en las industrias farmacéuticas, licoreras, alimentarias, cigarreras, textiles, productoras de gases, control de emisiones de motores de vehículos, etc. En los últimos años, la creciente demanda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía ha impulsado la aplicación de los carbones activados en electrodos de supercondensadores (también llamados condensadores electroquímicos).

Estado de la técnica

Las características de la porosidad de los carbones activados están determinadas tanto por la naturaleza del material utilizado como precursor como por el método empleado en su preparación. Como precursores se utiliza una gran variedad de materiales, todos ellos con un alto contenido en carbono, tales como carbón mineral, madera (serrín, virutas), huesos de frutas (aceitunas, melocotones, cerezas, etc.) y cáscaras de frutos (almendras, avellanas, cocos, nueces, etc.), turba, breas, coques, etc. Respecto a los procesos para la producción de carbones activados, existen, básicamente, dos tipos: el conocido como activación física (también llamada térmica) y la activación química. La activación física generalmente se lleva a cabo en dos etapas: i) la carbonización del precursor, en la que se eliminan productos volátiles para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria y ii) la gasificación controlada del carbonizado bajo una atmósfera oxidante tal como dióxido de carbono, vapor de agua u oxígeno. En esta etapa se eliminan selectivamente los átomos más reactivos de la estructura carbonosa aumentado, por tanto, el volumen de poros y el área superficial específica. Ambos procesos se realizan habitualmente a temperaturas que oscilan entre 600 y 900°C.

El segundo método, la activación química, consiste en poner en contacto el precursor carbonoso con un agente activante, tras lo cual se lleva a cabo un tratamiento térmico entre 400 y 800°C bajo atmósfera inerte para generar porosidad. Los agentes activantes más comúnmente utilizados son ZnCl₂, KOH y H₃PO₄.

En ambos procesos, el área superficial específica del carbón activo obtenido depende de la pérdida de peso del material durante la etapa de activación, alcanzando, generalmente, un valor máximo cuando se produce una pérdida de peso entre el 30 y el 70%.

La activación física presenta como principales inconvenientes respecto a la activación química que se obtienen menores rendimientos y que, habitualmente, se lleva a cabo a temperaturas más altas. Por el contrario, la activación química tiene como principal desventaja la necesidad de un proceso de lavado posterior al tratamiento térmico y la agresividad de los agentes químicos empleados, lo que, desde el punto de vista medioambiental, limita su aplicación a gran escala.

En diversas patentes se pueden encontrar ejemplos de diferentes procesos para la preparación de carbones activos a partir de diversos materiales tanto por activación química como por activación física o describiendo procesos que incluyen la combinación de ambas. En el caso de utilizar materiales lignocelulósicos como precursores, la mayoría de los procesos se refieren a una activación química. En la patente ES8802448 se presenta un procedimiento de obtención de carbón activo a partir de residuos agrícolas (paja de cereales, cáscara de almendra, etc.). Dichos materiales se someten a un pretratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a una temperatura que varía, según la materia prima, entre 110 y 550°C utilizando diferentes velocidades de calentamiento. El material resultante se tamiza y se impregna con una solución acuosa de un activante. Posteriormente, se seca a 110°C y se trata térmicamente entre 350 y 500°C bajo atmósfera de nitrógeno. La patente EPO423967 describe la preparación de carbones activos a partir de diferentes materiales lignocelulósicos (cáscara de nuez, cáscara de almendra, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.) mediante activación química, impregnando el material de partida con disoluciones que contienen distinta cantidad de ácido fosfórico y tratándolo a temperaturas comprendidas entre 400 y 500°C. La patente estadounidense US5064805 describe un método para producir carbones activados con elevada área superficial utilizando como material de partida cáscara de coco carbonizada y disoluciones de KOH (entre el 2 y el 25% en peso) como agente activante. La mezcla se carboniza a una temperatura comprendida entre 500 y 900°C. En la patente US5416056 se preparan carbones activos a partir de distintos materiales lignocelulósicos como astillas y serrín de madera o cáscaras de coco. La activación se lleva a cabo en dos etapas: en una primera etapa se impregna el material con disoluciones de ácido fosfórico y se realiza una activación mediante tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 150 y 590°C; posteriormente, se lavan los carbones activos para eliminar el ácido fosfórico. A continuación, se realiza una segunda activación, en la cual se impregnan los carbones con disoluciones de KOH y se calientan entre 650 y 980°C. Tras el lavado se obtienen carbones activos con un elevado porcentaje de microporos. En la patente EP0329251 se preparan carbones activos con

un área superficial específica BET muy elevada, en torno a 2500 m²/g, a partir de huesos de diferentes frutas, madera y otros materiales lignocelulósicos, por combinación de activación física y química. En una primera etapa se realiza una activación química impregnando los precursores con disoluciones de distinta concentración de ZnCl₂ y se carbonizan las muestras resultantes entre 400 y 700°C. Una vez fríos y lavados para eliminar el ZnCl₂, los carbones obtenidos son sometidos a una segunda activación por gasificación con vapor de agua o CO₂ entre 700 y 1000°C durante diferentes periodos de tiempo.

En la actualidad sólo existe una patente (ES2173032) sobre el uso de la pulpa de manzana como precursor de carbones activos. En ella se describe un procedimiento que consiste en impregnar la pulpa de manzana seca con distintas cantidades de ácido fosfórico (las relaciones van desde 15% al 150%). Una vez impregnadas las muestras se secan a una temperatura que oscila entre 100 y 120°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 5 horas y se carbonizan bajo atmósfera inerte a temperaturas comprendidas entre 350 y 550°C, manteniéndose a esa temperatura entre 30 minutos y 8 horas. Una vez fríos los carbones activos se lavan con agua destilada para eliminar el ácido fosfórico. Dependiendo de las variables de operación, el rendimiento oscila entre el 28% y el 40%, obteniéndose materiales cuya superficie específica BET está comprendida entre 400 y 1100 m²g⁻¹.

En los últimos años, la creciente demanda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía ha impulsado la aplicación de los carbones activados en electrodos de supercondensadores (también llamados condensadores electroquímicos). Estos dispositivos son un nuevo tipo de condensadores eléctricos que presentan elevadas densidades de energía y de potencia y una gran ciclabilidad. Estas características cubren el vacío de prestaciones existentes entre los condensadores y las baterías convencionales. Los supercondensadores (SC) presentan un gran número de aplicaciones en sistemas de copias de seguridad ("backup sources") para ordenadores, telefonía móvil, sistemas de potencia ininterrumpida (UPS), scanners, etc. Dentro del sector de la automoción, los SC tienen un gran campo de aplicación en la emergente industria del vehículo eléctrico (EV) e híbrido (HEV) en los que una fracción importante de la energía consumida debe ser suministrada en forma de pulsos de potencia.

Un tipo de supercondensadores lo constituyen los denominados condensadores de doble capa que acumulan energía como resultado de la separación de cargas negativas y positivas en la interfase entre un electrodo y un electrolito; dicha separación se produce a través del desplazamiento de iones en el seno del electrolito hacia el electrodo con carga del signo opuesto, como consecuencia de una diferencia de potencial aplicada externamente. El mecanismo de los condensadores eléctricos de doble capa requiere que los materiales utilizados como electrodos tengan una elevada superficie específica que posibilite la acumulación de carga y una estructura porosa que facilite su mojado por el electrolito y la rápida transferencia de cargas. Los materiales porosos de carbono se presentan como los materiales más atractivos para preparar electrodos para este tipo de sistemas correspondiendo los mejores resultados, hasta el momento, a los carbones activados por sus buenas prestaciones, bajo coste relativo, elevada área superficial y gran disponibilidad. La mayoría de dispositivos de este tipo existentes en el mercado están constituidos por electrodos de carbón activado y utilizan ácido sulfúrico como electrolito, aunque también se han puesto de manifiesto las ventajas proporcionadas por electrolitos orgánicos.

El interés industrial en este tema se ha disparado en los últimos años como lo atestigua el número de patentes. Existen varias patentes que describen las buenas propiedades para almacenar energía de carbones activos obtenidos a partir de diferentes breas. Así, la patente US 20020048144 presenta la preparación de carbones activos mediante una activación química con KOH de breas isotropas granulares derivadas de coque de petróleo, coque de carbón y compuestos aromáticos como naftaleno o antraceno. La patente US0020012223 resume un procedimiento que consiste en tratar una mezcla de coque de petróleo y KOH a 400°C durante 1 h bajo nitrógeno. La mezcla fue entonces activada a 800°C durante 2 h, resultando un material con una superficie específica BET de 2500 m²g⁻¹ y una elevada capacidad eléctrica de doble capa. En la patente US0020052293, una brea con punto de reblandecimiento entre 150 y 350°C se trata en aire a temperaturas inferiores a las mencionadas durante tiempos inferiores a 24 horas y se calienta entre 400 y 800°C bajo atmósfera inerte (nitrógeno o argón). Posteriormente se activa con cloruro de zinc o un compuesto alcalino como hidróxido potásico, carbonato de potasio o cloruro potásico a 600°C o mayores. Todos estos materiales presentan unas características muy prometedoras para su aplicación en electrodos de condensadores de doble capa.

Por su parte, la patente ES2176121 describe un procedimiento para la obtención de carbones activados microporosos por múltiples aplicaciones en adsorción en fase gaseosa y almacenamiento de energía, tanto de gases a alta presión como en condensadores de doble capa. El procedimiento comprende la mezcla de un carbón mineral como, por ejemplo, antracita, lignito o un material bituminoso con un agente activante en forma sólida seleccionado entre hidróxido sódico, hidróxido potásico y sus mezclas para, posteriormente, pirolizar la mezcla en atmósfera inerte entre 600 y 1000°C.

Un número muy limitado de patentes se refieren a la utilización de materiales lignocelulósicos mostrando las buenas propiedades para el almacenamiento de energía eléctrica de los carbones obtenidos a partir de serrín y cáscara de coco. La patente US5905629 describe un método para activar serrín mediante tratamiento de este material con ácido fosfórico en proporciones fosfórico/serrín de 1.2-0.3/1 y la posterior carbonización de la mezcla a temperaturas alrededor de 480°C. Según este procedimiento se requiere un tratamiento posterior a mayores temperaturas (900-1200°C) para producir la densificación del material. El material presenta un volumen total de poros superior a 0.45 cm³g⁻¹ siendo éstos mayoritariamente microporos (tamaño inferior a 2 nm) y un área superficial específica-BET alrededor de 1200-1800 m²g⁻¹.

ES 2 259 920 B1

Las patentes US0020012223 y US0020052293 describen la elevada capacidad de doble capa de electrodos formados por carbones activos obtenidos mediante activación de cáscara de coco con vapor de agua a 900-1000°C o siguiendo una activación química con KOH a 700°C.

5 Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la producción de carbones activos a partir de pulpa de manzana y su utilización como materiales en electrodos de condensadores eléctricos de doble capa.

10 Dicha invención se concentra en el desarrollo de carbones activados que debido a la economía de los materiales precursores, bajo impacto medioambiental del proceso y alto valor añadido de los materiales obtenidos por lo que presentan mejores perspectivas comerciales que los descritos en el estado de la técnica.

15 El procedimiento de la invención contiene importantes innovaciones con respecto a la preparación de carbones activados para ser utilizados en electrodos de condensadores de doble capa:

20 a) La presente invención proporciona una solución alternativa al aprovechamiento (eliminación y reutilización) de residuos vegetales tales como la pulpa de manzana. La pulpa de manzana es un subproducto sin valor que se obtiene en el proceso industrial de la fabricación de la sidra y de zumos de manzana.

b) El procedimiento de la invención presenta unos cambios sustanciales respecto a los procedimientos de obtención de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos. Se trata de un proceso sencillo y económico que presenta como principales ventajas:

25 b.1) La posibilidad de utilizar vapor de agua como agente activante, más económico y menos corrosivo que los agentes químicos habitualmente utilizados para la preparación de carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos.

30 b.2) La posibilidad de realizar el proceso a temperaturas inferiores a las habitualmente utilizadas en la activación física de materiales lignocelulósicos facilita y simplifica el proceso.

c) El procedimiento descrito es un método simple y directo que permite la preparación a escala industrial de carbones activos con muy buenas propiedades para ser utilizados como materiales en electrodos de supercondensadores.

35 Breve descripción de la invención

El procedimiento consta de las siguientes etapas:

- 40 1. Secado la pulpa de manzana procedente de la producción industrial de sidras y zumos de manzana.
2. Tratamiento térmico de la pulpa de manzana seca bajo atmósfera inerte.
3. Molienda y tamizado del producto carbonizado.
- 45 4. Tratamiento térmico del material carbonizado bajo una corriente de nitrógeno-vapor de agua.
5. Lavado de los carbones activos con ácido clorhídrico y agua destilada y secado de dichos materiales.
- 50 6. En algunos casos, oxidación electroquímica de los carbones activos.

El procedimiento permite obtener carbones activados con distinta textura porosa, seleccionando las condiciones de preparación. Los materiales obtenidos son esencialmente microporosos, con un tamaño de poro comprendido entre 8 y 15 Å, volumen de microporos en el rango 0.3-0.6 cm³g⁻¹ y área superficial específica BET entre 900 y 1600 m²g⁻¹. Estos materiales presentan elevados valores de capacidad eléctrica específica comprendidos entre 100 y 250 Fg⁻¹.

55 Descripción detallada de la invención

60 Los residuos sólidos procedentes del prensado de las manzanas para la producción de zumos y sidras (constituidos, fundamentalmente, por la piel, rabos y semillas de las manzanas) se secaron a 150°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 3 y 8 horas (preferentemente 5 horas). Se trataron térmicamente bajo un flujo de gas inerte (preferentemente nitrógeno) hasta temperaturas comprendidas entre 400 y 750°C, con una velocidad de calentamiento comprendida entre 5 y 25°C min⁻¹, manteniéndose a esa temperatura entre 10 min y 3 h, preferiblemente menos de 1 hora. Se dejaron enfriar en atmósfera inerte.

65 Posteriormente, el material carbonizado se molió y tamizó a un tamaño menor de 1 mm y se sometió a una activación con vapor de agua a temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C durante periodos de tiempo comprendidos entre 30 min y 60 h. La velocidad de calentamiento estuvo comprendida entre 20 y 100°C/min, preferiblemente 70°C/min. Para el tratamiento térmico bajo una corriente de vapor de agua, se añadió a la atmósfera inerte de nitrógeno,

vapor de agua en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30% en volumen. El rendimiento (peso de carbón activo por unidad de peso de carbonizado) osciló entre el 20 y el 80%, según las condiciones de activación. Posteriormente, los carbones activados obtenidos se dejaron enfriar bajo atmósfera inerte.

5 En algunos casos los carbones activos fueron lavados con una disolución acuosa de HCl (10%) durante 12 horas a temperatura ambiente para reducir el porcentaje de cenizas y posteriormente con agua destilada hasta pH=7 para eliminar los restos de HCl. Después del lavado los carbones se secaron al aire durante 2-3 horas a temperaturas entre 100 y 120°C.

10 Los carbones activados obtenidos presentan las siguientes características texturales: área superficial específica BET entre 900 y 1600 m²g⁻¹, volumen de microporos entre 0.3 y 0.6 cm³g⁻¹, tamaño medio de los microporos entre 8 y 15 Å.

15 La aplicación de los carbones activados obtenidos (lavados y no lavados) como materiales para electrodos de supercondensadores se estudió en condensadores formados por dos electrodos separados por un papel de fibra de vidrio (934-AH Whatman) y depositados dentro de una celda Swagelok. Los electrodos (diámetro = 8 mm, masa ≈ 8-10 mg y espesor 200-300 μm) estaban constituidos por un 75% de carbono, un 20% del polímero fluoruro de polivinilideno (PVDF (Aldrich)) y un 5% de carbon black (Super P, MMM) Como electrolito se utilizó una disolución acuosa 2 M de H₂SO₄. Los colectores de corriente fueron cilindros de acero Hastelloy C-276 (Goodfellow). Con el condensador 20 así montado se realizaron ciclos galvanostáticos de carga-descarga a densidades de corriente comprendidas entre 1-200 mA por cm² de electrodo en el rango 0-0.8 V.

Posteriormente se llevó a cabo la oxidación electroquímica de los carbones activados sometiendo el condensador montado como se describió anteriormente a una diferencia de potencial comprendido entre 1.5 y 2 V durante periodos 25 de tiempo comprendidos entre 30 segundos y 5 minutos, preferiblemente 2 minutos. Como consecuencia, tiene lugar la electrolisis del agua que forma parte del electrolito generándose O₂ y H₂. A continuación se rellenó de nuevo con la disolución de ácido sulfúrico 2 M utilizada como electrolito y se realizaron ciclos galvanostáticos de carga-descarga como se indicó anteriormente.

30 Los carbones activados preparados según la presente invención presentaron capacidades eléctricas específicas comprendidas entre 100 y 250 Fg⁻¹.

Descripción de la tabla y de las figuras

35 Tabla 1 muestra algunas de las características texturales y electroquímicas de los materiales obtenidos por el procedimiento descrito en esta patente.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

	Área superficial específica-BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño medio de los microporos (Å)	Capacidad específica (Fg ⁻¹) a distintas intensidades					
				1 mAc ^{m-2}	5 mAc ^{m-2}	10 mAc ^{m-2}	20 mAc ^{m-2}	50 mAc ^{m-2}	100 mAc ^{m-2}
Ejemplo 1	897	0.39	8.6	156	144	138	126	104	-
Ejemplo 2	-	-	-	187	172	166	149	125	95
Ejemplo 3	873	0.36	10.2	132	127	120	116	105	84
Ejemplo 4	1068	0.47	11.7	179	172	170	163	155	130
Ejemplo 5	-	-	-	232	217	207	196	183	170
Noria-Super DLC	1760	-	-	149	136	133	129	125	124

Fig. 1 muestra los datos de capacidad eléctrica específica (respecto al volumen del electrodo) de los electrodos constituidos por carbones activados obtenidos según el método descrito en la presente invención y el formado por el carbón activado Super DLC producido y comercializado por la empresa Norit para su empleo en supercondensadores.

Fig. 2 muestra la relación entre la densidad de energía y la densidad de potencia (referidas a masa de carbón activo en el condensador) de los condensadores cuyos electrodos están constituidos por los carbones activados preparados según la presente invención y por el carbón comercial Norit-Super DLC.

Ejemplos de realización de la invención

Para mejor comprensión de lo expuesto se describen a continuación unos ejemplos prácticos de realización que no tienen carácter restrictivo.

Ejemplo 1

Una masa de 20 g de pulpa de manzana seca se trató térmicamente en atmósfera de nitrógeno (flujo=200 ml min⁻¹) a una velocidad de 10°C min⁻¹ hasta una temperatura final de 420°C, manteniéndose a esa temperatura durante 30 min. Luego se enfrió en atmósfera de nitrógeno.

El material una vez carbonizado se calentó a una velocidad de 75°C min⁻¹ hasta una temperatura de 750°C, manteniéndose a esta temperatura durante 1h y 20 min, todo ello bajo una corriente de 200 ml de nitrógeno con un 25% en volumen de vapor de agua. Una vez transcurrido este tiempo se sacó el reactor del horno y se enfrió la muestra bajo nitrógeno. Tras el proceso de activación, el rendimiento fue del 45% (porcentaje de quemado 55%), medido por pérdida de peso del carbono.

Las características de la porosidad del material obtenido se determinaron mediante adsorción física de nitrógeno a -196°C, aplicando las ecuaciones DR y BET.

Se montó un condensador formado por dos electrodos separados por fibra de vidrio y depositados dentro de una celda Swagelok. Los electrodos con un diámetro de 8 mm, una masa de 9.1 mg y un espesor de 225 µm, estaban constituidos por un 75% del carbón activo obtenido según el presente ejemplo, un 20% de PVDF y un 5% de carbon black, y fueron compactados bajo presión. Como electrolito se utilizó una disolución acuosa 2 M de H₂SO₄. Sobre dicho condensador se realizaron ciclos galvanostáticos de carga-descarga a densidades de corriente de 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 y 200 mA·cm⁻² en el rango 0-0.8V.

Ejemplo 2

Un carbón activado fue preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y con él se montó un condensador como se indicó en el Ejemplo 1. Se sometió este dispositivo a un potencial de 2 V durante 2 minutos. Como consecuencia, tiene lugar la electrolisis del agua constituyente del electrolito y la oxidación electroquímica del electrodo. A continuación se rellenó de nuevo con la disolución de ácido sulfúrico 2M utilizada como electrolito y se realizaron ciclos galvanostáticos de carga-descarga como se indicó en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Un carbón activado fue preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 excepto que la pulpa de manzana seca se trató térmicamente hasta una temperatura final de 750°C y que el rendimiento del proceso de activación fue del 25% (porcentaje de quemado 75%). La caracterización electroquímica del presente carbón activo se realizó según se indica en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

El carbón activado preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 se lavó con una disolución de HCl (10% vol.) para reducir su contenido de cenizas. Para ello se puso en contacto 100 mg de carbón activado con 20 cm³ de la disolución de HCl y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se lavó abundantemente con agua destilada para eliminar los restos de HCl. Después del lavado los carbones se secaron durante 2-3 horas a temperaturas entre 100 y 120°C. Según este procedimiento el porcentaje de cenizas se redujo desde el 19.7% que presentaba el material original hasta el 2.7%.

Ejemplo 5

Un carbón activado fue preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 y se montó un condensador como se indicó en el Ejemplo 1. Se sometió este dispositivo a un potencial de 2 V durante 1 minuto. A continuación se rellenó de nuevo la celda con la disolución de ácido sulfúrico 2 M utilizada como electrolito y se realizaron ciclos galvanostáticos de carga-descarga como se indicó en el Ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso, **caracterizado** por la utilización de pulpa de manzana como precursor y que comprende:
 - a) Secado de la pulpa de manzana.
 - b) Tratamiento térmico de la pulpa de manzana seca en atmósfera inerte y a una temperatura máxima comprendida entre 400 y 750°C, manteniendo la temperatura final entre 10 minutos y 3 horas.
 - c) Molienda del material carbonizado a un tamaño de partícula menor de 1 mm.
 - d) Tratamiento térmico del material carbonizado resultante de la etapa c) bajo una corriente de vapor de agua a una temperatura máxima comprendida entre 600 y 800°C, manteniendo la temperatura final durante periodos de tiempo comprendidos entre 30 minutos y 60 horas para obtener un carbón activado.
 - e) Lavado del carbón activado resultante de la etapa d).
 - f) Oxidación electroquímica del carbón activado resultante de la etapa e).
2. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento térmico del material resultante de la etapa a) se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 750°C, con una velocidad de calentamiento comprendida entre 5 y 25°C min⁻¹, manteniéndose a esa temperatura entre 10 minutos y 3 horas, en atmósfera inerte.
3. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tratamiento térmico del material resultante de la etapa c) se realiza con una corriente de vapor de agua a temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C durante periodos de tiempo comprendidos entre 30 minutos y 60 horas.
4. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según la reivindicación 3, en el que la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico bajo una corriente de vapor de agua está comprendida entre 20 y 100°C min⁻¹.
5. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicha corriente de vapor de agua está compuesta por nitrógeno al que se añadió vapor de agua en una cantidad comprendida entre el 10 y el 30% en volumen.
6. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según reivindicación 3, **caracterizado** porque el rendimiento (peso de carbón activo por unidad de peso de carbonizado) osciló entre el 20 y el 80%.
7. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según reivindicación 1, **caracterizado** porque los carbones activos obtenidos en la etapa d) fueron lavados con una disolución acuosa de HCl (10%) durante periodos de tiempo entre 3 y 24 horas a temperatura ambiente y, posteriormente, con agua destilada hasta pH=7 del agua de lavado.
8. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según la reivindicación 7, que comprende el secado al aire de los carbones activados previamente lavados a temperaturas entre 100 y 120°C.
9. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la oxidación electroquímica de los carbones activados preparados en la etapa e) se realiza mediante electrolisis del agua de una disolución acuosa de ácido sulfúrico.
10. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según reivindicación 9, **caracterizado** porque la electrolisis se realiza aplicando una diferencia de potencial de entre 1.5 y 2 V.
11. Procedimiento para la preparación de carbones activos de carácter microporoso según reivindicación 10, **caracterizado** porque la corriente eléctrica se aplica durante periodos de tiempo comprendidos entre 30 segundos y 5 minutos.
12. Un carbón activado de carácter microporoso obtenido mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 11 **caracterizado** por un área superficial específica BET entre 900 y 1600 m²g⁻¹, volumen de microporos entre 0.3 y 0.6 cm³g⁻¹, tamaño medio de los microporos entre 8 y 15 Å y tamaño de partícula menor de 1 mm, y con capacidades eléctricas específicas comprendidas entre 100 y 250 Fg⁻¹.
13. Uso de un carbón activado de carácter microporoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como materiales en electrodos de supercondensadores.

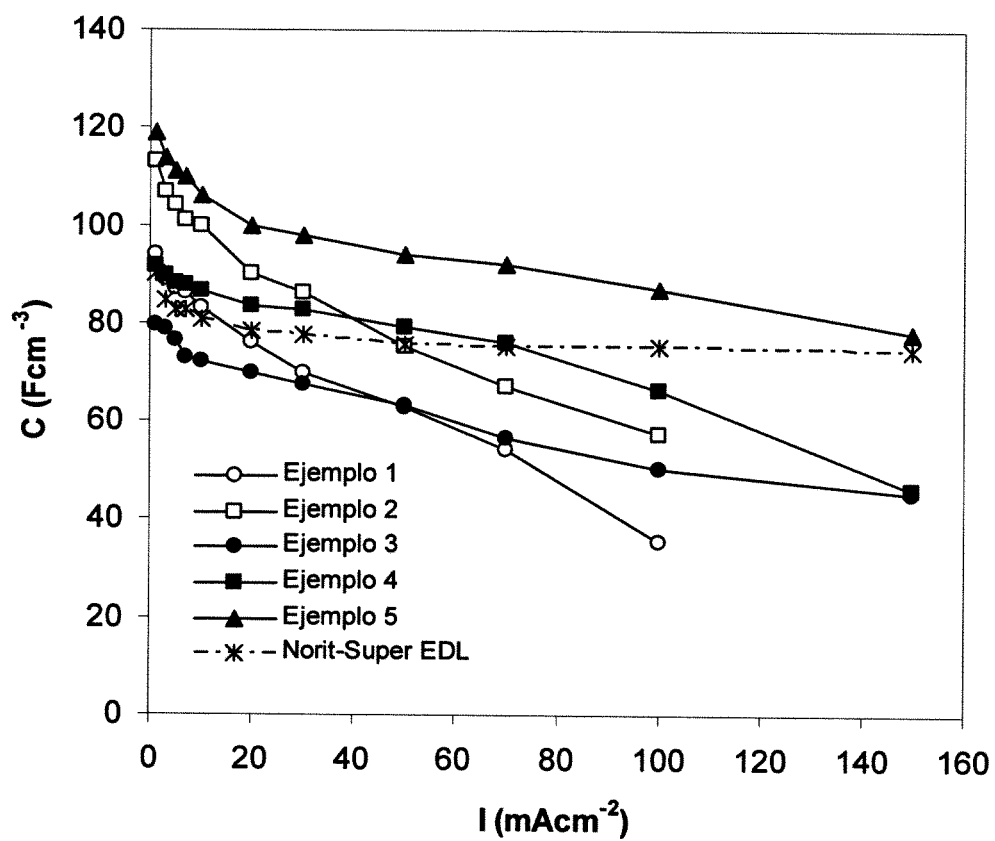


Fig. 1

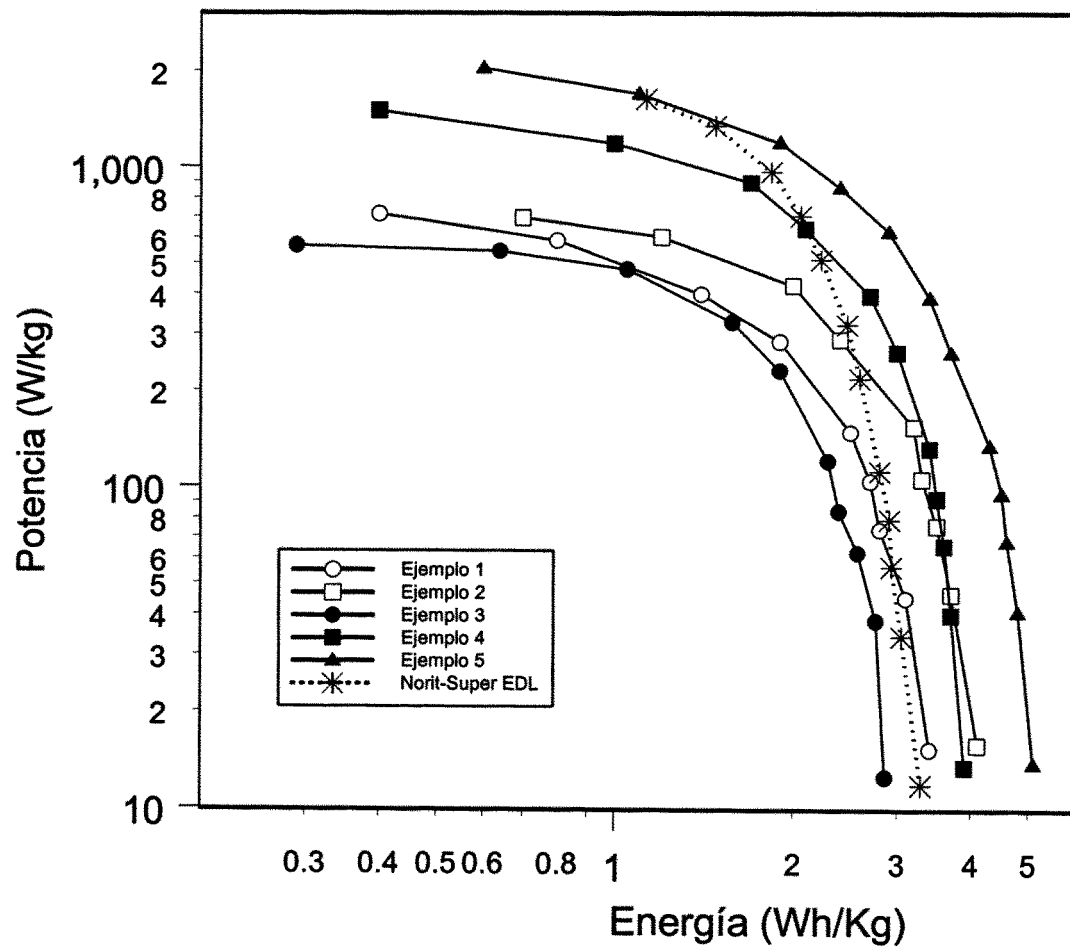


Fig. 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 259 920

⑫ Nº de solicitud: 200500750

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 01.04.2005

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, ME. "Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous". Tesis doctoral. Institut de Chimie. Université de Neuchâtel. Diciembre 2002, páginas 35-40,60-62,78-82; anexo 2.	1-13
Y	US 2002114126 A1 (HIRAHARA et al.) 22.08.2002, párrafos [15-28],[48],[57].	1-13
A	FERNÁNDEZ et al. Chars and Activated Carbons Prepared from Asturian Apple Pulp. Adsorption Science and Technology 2001. Vol. 19, páginas 645-653.	1-13
A	SUÁREZ-GARCÍA. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. Carbon 39 (2001), páginas 1111-1115.	1-13
A	RU 2111923 C1 (PA ZARJA; DZERZHINSKOE AKTSIONERNOE OBSH) 27.05.1998, resumen. Recuperado en EPO-WPI Database.	1-13
A	GB 442506 A (CHEMICAL & BIOLOG PRODUCTS COM) 10.02.1936, todo el documento.	1-13
A	EP 1498389 A1 (KURARAY CHEMICAL KK) 19.01.2005, párrafos [22],[27],[112-115].	1-13

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

28.06.2006

Examinador

A. Rúa Aguete

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 31/08 (2006.01)

C01B 31/10 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)