

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 829 958**

21 Número de solicitud: 201931067

51 Int. Cl.:

C01B 32/00 (2007.01)

B01J 20/00 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

02.12.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.06.2021

Fecha de concesión:

14.12.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:

21.12.2021

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (33.3%)**

C/ Serrano, nº 117

28006 Madrid (Madrid) ES;

UNIVERSIDAD DE SEVILLA (16.7%) y

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA (50.0%)

72 Inventor/es:

CENTENO GALLEGO, Miguel Ángel;

SANTOS MUÑOZ, José Luis;

ODRIOZOLA GORDON, José Antonio;

DÍAZ VELÁSQUEZ, José De Jesús;

AGÁMEZ PERTUZ, Yazmin Yaneth y

RODRÍGUEZ RIAÑO, Nicolás

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MONOLITOS INTEGRALES DE CARBONO Y
MONOLITOS DE CARBONO OBTENIDOS**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de monolitos integrales de carbono y monolitos de carbono obtenidos.

El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de monolitos integrales de carbono. Se emplea un polímero sintético de resorcinol-formaldehído junto con uno de origen natural como lo es el almidón soluble como agente aglomerante de materiales carbonosos de distinta naturaleza. De esta manera, se logra un proceso que permite obtener monolitos estructurados de carbono, con y sin materia mineral abarcando un amplio espectro de fuentes carbonosas y múltiples geometrías por la implementación del diseño y fabricación de moldes extrusores empleando impresión 3D.

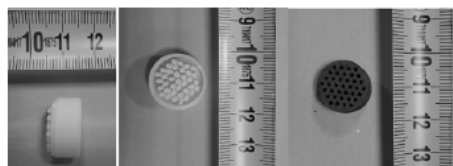


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 829 958 B2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MONOLITOS INTEGRALES DE CARBONO Y MONOLITOS DE CARBONO OBTENIDOS

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a la preparación de monolitos integrales de carbono partiendo de materiales carbonosos de distinta naturaleza que pueden ser empleados como soportes en reacciones catalíticas de lecho fijo.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Después de la alúmina y la sílice, los materiales carbonosos son interesantes ya que presentan ventajas como:

- alta resistencia térmica y a medios ácidos o alcalinos,
- 15 - la posibilidad de modificar su estructura a nivel meso, micro y/o nano formando así la opción de manipular su química superficial generando de manera controlada sólidos de diferente porosidad y área superficial,
- la posibilidad de modificar su naturaleza química para obtener estructuras hidrofóbicas, hidrofílicas o anfóteras,
- 20 - son materiales que en su gran mayoría son de bajo costo, inertes a la mayoría de reacciones indeseadas.

Sin embargo, dichos materiales no son los más utilizados debido a gran variedad en sus propiedades por los métodos de preparación y/o modificación dificultando así la reproducibilidad en la síntesis, por la existencia de metales no deseados en concentraciones a nivel de traza presentes como, por ejemplo, la materia mineral en carbones minerales. Actualmente, se preparan materiales carbonosos libres de materia mineral, sintetizados a partir de polímeros orgánicos que permiten el control de sus características estructurales y superficiales. Entre estos, se encuentran los nanotubos y nanofibras de carbono, los carbones vítreos y los aerogeles y xerogeles de carbono.

El principal uso de los materiales carbonosos ha sido en procesos encaminados al control de la contaminación ambiental, la purificación de aguas, la hidrogenación selectiva de NO_x, la oxidación catalizada de compuestos orgánicos volátiles, la síntesis de biodiesel, el reformado de metano, entre otros. Es bien conocido en estos procesos, que las caídas de presión en

sistemas empaquetados no permiten aprovechar al máximo la porosidad de los materiales y, además presentan problemas de resistencia mecánica y térmica a temperaturas relativamente altas. Para resolver el problema se ha venido investigando un proceso de preparación de soportes y catalizadores con base en materiales carbonosos libres de componentes inorgánicos (excluyendo la fase activa en el caso de los catalizadores) con geometría, porosidad y/o resistencia totalmente definida ya que la geometría, la estructura química y la estructura superficial del sólido son determinantes.

Existen diferentes procesos de fabricación de estos materiales. Las principales diferencias son la variación del precursor carbonoso que suele ser un carbón activado, la inclusión de diferentes aglomerantes como celulosa hidrolizada o alcohol polifurfurílico y los plastificantes; siendo el denominado *método de extrusión* la síntesis más común.

Tennison (Applied Catalysis A: General, 1998. 173(2): p. 289-311.) desarrolló una ruta de preparación de carbones derivados de resinas fenólicas para uso como soportes de catalizadores y adsorbentes. La ruta consiste en usar la mezcla fenol-formaldehído comercial (Novolak) como precursor carbonoso. La formación de los materiales desarrollados por Tennison se basa en un proceso de 5 etapas en las que basa su estudio, haciendo énfasis en los procesos de activación y extrusión. Los carbones pueden ser producidos desde gránulos simples a estructuras monolíticas grandes. Tenisson hace referencia a la carbonización de un material natural para obtener carbonizados o breas los cuales son extruidos con ayuda de breas de petróleo y posterior activación. El producto de extrusión tiene limitante las formas físicas que pueden ser obtenidas dado que es muy débil frente al estrés mecánico.

En el proceso de la presente invención se incluye en sus etapas iniciales la formación de un agente aglomerante en condiciones específicas, el cual consiste en un polímero sintético de resorcinol-formaldehído junto con uno de origen natural como lo es, el almidón soluble, para aglutinar de forma mejorada a los materiales carbonosos utilizados, con el fin de evitar las etapas más investigadas por dicho autor como son la activación y la extrusión. La limitante de debilidad frente al estrés mecánico y de la obtención de diferentes formas físicas es superada por el proceso de la presente invención donde se combina la etapa del mezclado de un polímero sintético con uno de origen natural aunado a la implementación del diseño y fabricación de moldes extrusores empleando impresión 3D; lográndose obtener monolitos estructurados de carbono, con y sin materia mineral.

Gadkaree, et.al., (Carbon, 2000. 38(7): p. 983-993) exponen en su trabajo la preparación de monolitos tipo colmena combinando carbón activado con diferentes aditivos orgánicos e

inorgánicos como polvo de cordierita, fibras de celulosa y acetato de cobalto para generar una pasta que posteriormente se extruye, se carboniza y se activa. Se encontró que la pureza de la resina fenólica influye directamente en la microporosidad del material y que la presencia de catalizadores metálicos cambiaba significativamente la estructura final del material afectando principalmente la meso y macroporosidad. En el trabajo de Gadkaree se incluyen compuestos inorgánicos indeseables en monolitos integrales de carbono. También estudiaron resinas comerciales y el método de fabricación se hizo por extrusión después de haber realizado la carbonización, obteniendo materiales con una fracción cerca del 50% de material inorgánico. En este documento se expresa que el objetivo del trabajo es estudiar el desarrollo de la porosidad en estructuras tipo colmena como una función del nivel de activación y la composición de extrusión. Por lo que, su finalidad se aleja fuertemente del objeto de la presente invención en la cual no se incluyen las etapas de activación y extrusión que son costosas dada la severidad del tratamiento. Por el contrario, en la presente invención se logra obtener monolitos estructurados de carbono, con y sin materia mineral, reduciendo costos a través de la estructuración en múltiples geometrías por la implementación del diseño y fabricación de moldes extrusores empleando impresión 3D.

Gatica et al. (Catalysis Today, 2015. 249: p. 86-93) prepararon monolitos tipo colmena con una densidad de celda de 13,7 unidades/cm² combinando precursores carbonosos (un carbón activado comercial y un carbón natural suministrado por el Instituto Nacional de Carbón en España). Se basaron en la metodología que plantea que cualquier pasta cerámica con un 'límite de líquidos' entre un 40-60% y un índice de plasticidad entre 10-30% puede ser extruida. Para preparar los monolitos se emplearon diferentes aditivos como aglomerantes para lograr la pasta carbonosa; entre estos se tienen metilcelulosa, almidón, polivinil alcohol, hidroximetilcelulosa y dextrina de almidón de patata; como plastificantes polietilenglicol, y glicerina; como defloculantes poliacrilato de amonio y ácido oleico; como lubricantes estearato de aluminio y ácido esteárico; como dispersante fosfato de aluminio hidratado y disuelto en ácido o-fosfórico y, como humidificantes etanol y keroseno. En este trabajo se revelan resultados con diferentes materiales carbonosos y diferentes aglutinantes, pero se le adjudica la responsabilidad de las propiedades mecánicas a la resina cerámica. De esta manera, se obtienen monolitos con una carga mineral indeseada como se ha venido mencionando.

La patente U.S. No. 4677086 de Mc Cue et al. revela la preparación de un carbón activado a partir de madera con poros de diámetro menores que un (1) micrómetro y una mayor densidad aparente. El proceso de la invención consiste en triturar el carbón activado granular hasta obtener un polvo fino, el cual se mezcla con un líquido seleccionado que puede ser agua u

otro solvente polar y bentonita. Luego se le da forma a la mezcla y se procede a secar el carbón activado conformado para eliminar el líquido presente. Por último, se realiza un tratamiento térmico para calcinar o fijar el aglutinante de arcilla. El uso de bentonita como aglomerante para dar forma a carbón activado obtenido a partir de madera introduce materia inorgánica dentro de la forma final obtenida y aumenta significativamente la densidad de la misma, dos características indeseadas en monolitos integrales de carbono. Como se mencionó anteriormente, los monolitos integrales de carbono se aplican como soportes catalíticos o como catalizador en sí mismo, en los cuales, la materia inorgánica presente puede catalizar reacciones secundarias indeseadas, fomentar el envenenamiento de la fase activa o incluso inhibir las reacciones de interés.

La patente U.S. No. 4124529 presenta el procedimiento para obtener adsorbentes conformados a partir de la pirólisis de diferentes fuentes carbonosas como carbón mineral, carbón mineral oxidado, carbón vegetal, lignitos o coques de baja temperatura con diferentes agentes aglutinantes como butadieno-acrilonitrilo o butadieno-estireno y materiales termoplásticos como polivinil alcohol, polipropileno o una mezcla de los mismos. En esta patente se hace fuerte énfasis en las condiciones de pirólisis y activación al emplear un rango de temperaturas de 673-1273 K y velocidades de calentamiento de 5 a 10 K/min. El uso de aglutinantes, materiales termoestables, temperaturas altas de carbonización y una activación con dióxido de carbono incrementan los costos de producción significativamente frente a otros procesos que emplean menos precursores y menos pasos para la obtención del producto final.

La patente U.S. No. 5389325 revela un procedimiento de fabricación de carbones activados conformados empleando una resina fenólica sólida de fenol formaldehído entre el 5-35 %, un aglutinante orgánico entre 4-10% como éter de celulosa, derivados de éter de celulosa y combinaciones. Se emplea el método de extrusión para la formación de una estructura tipo colmena y se hace un secado de la resina a 363 K. En este procedimiento al trabajar con una resina polimérica fenólica sin pirolizar se restringe el uso de la estructura carbonosa, ya que en su gran mayoría las reacciones catalíticas en las que los monolitos estructurados despiertan interés se llevan a cabo en temperaturas entre 453 – 1173 K, temperaturas muy altas en las que estos tipos de resina sufrirían reacciones de descomposición debido a su estabilidad térmica.

La patente CA 2442243, revela la fabricación de carbón activado con forma esférica empleando un polímero de celulosa como aglutinante como lo es la carboximetilcelulosa de

sodio o almidón, compuesto orgánico que favorece la extrusión, aumenta la resistencia mecánica y genera la formación de las esferas de carbón activado, pero cuyo costo puede triplicar el de otros aglomerantes orgánicos como el almidón soluble. Se atribuye la mejoría por la reacción de entrecruzamiento que se genera entre el carbón activado y la carboximetilcelulosa de sodio. Además se señalan dos ventajas: la producción de las esferas a una temperatura muy baja (543 K), y mejores propiedades como menor densidad, menor contenido de ceniza y mayor estabilidad en agua, estas últimas al comparar los materiales obtenidos con materiales de las mismas dimensiones preparados con arcilla como aglomerante. El procedimiento revela el uso de agua como solvente, una resina urea-formaldehído y como aglutinante carboximetilcelulosa o almidón. Esta invención emplea polímeros comerciales que al ser pirolizados a las temperaturas dadas, generan poca o nula área superficial en los monolitos.

La patente CA 2639955 revela la fabricación de monolitos de carbono a partir de la carbonización y activación de perlas resol como única fuente carbonosa, las cuales son polímeros obtenidos por la condensación de fenol y formaldehído con catalizador básico NH_4OH , en agua, etanol y metanol en diferentes proporciones como solventes y un estabilizador coloidal y/o aglutinantes como carboximetilcelulosa de sodio y dodecilsulfato de sodio. En este trabajo no abarcan materiales carbonosos abundantes y disponibles como carbones minerales, carbones activados comerciales, otro tipo de fuente carbonosa de bajo costo u otro material de diferente naturaleza. Además se requiere de una activación post carbonización en el proceso final.

Sin embargo, no existe en el estado de la técnica ningún proceso para la fabricación de monolitos integrales de carbono que incluya la secuencia específica de las seis (6) etapas que comprenden la preparación de la solución orgánica del polímero resorcinol – formaldehído (DP) junto con el almidón, la estabilización del agente aglomerante, la molienda de la fuente carbonosa, el empaquetamiento de la misma en un molde, el curado del polímero y la carbonización del material. Mucho menos existe en el estado del arte un proceso para la estructuración de materiales carbonosos en monolitos de carbono, con y sin materia mineral, reduciendo costos a través de la obtención de múltiples geometrías por la implementación del diseño y fabricación de moldes extrusores empleando impresión 3D.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El objeto principal de la presente invención consiste en proporcionar un proceso de preparación de monolitos integrales de carbono, que incluye: el uso de materiales carbonosos de diferente naturaleza (carbón activado comercial, carbón mineral pirolizado, carbonizado sintético, entre otros), la inclusión de un polímero sintético basado en la policondensación de resorcinol y formaldehído con un catalizador inorgánico preparado en solventes acuosos y orgánicos, y la inserción de un polímero natural de bajo costo que modifica de manera controlada las propiedades estructurales y superficiales de los monolitos.

5

10

La implementación de la resina sintética resorcinol formaldehído como aglomerante de carbones de distinta naturaleza y la combinación con un polímero sintético de origen natural aunado a la implementación del diseño y fabricación de moldes extrusores empleando impresión 3D permite obtener un proceso novedoso de preparación de monolitos estructurados de carbono, con y sin materia mineral.

15

Estos monolitos tienen características superficiales definidas y controladas, por la contribución de las dos fuentes carbonosas, tanto de la resina como del material carbonoso. De esta manera, se expande el posible uso de cualquier material carbonoso para la fabricación de monolitos. En una realización de la invención el empleo de diferentes solventes proporciona la ventaja de trabajar con materiales carbonosos con carácter hidrofílico, hidrofóbico o anfótero para la producción de monolitos. Así mismo, la incorporación del aglutinante de bajo costo mejora las propiedades estructurales de los monolitos generando de manera controlada microporosidad en los mismos y aumentando el entrecruzamiento de anillos fenólicos al reaccionar con el polímero sintético.

20

25

Un aspecto adicional de la invención es la fabricación de monolitos integrales de carbono utilizando diferentes velocidades de calentamiento durante el proceso de pirólisis.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

30

Figura 1. a) Moldes empleados para la preparación de monolitos, b) Monolito obtenido en el ejemplo 1.

Figura 2. Difractogramas de los monolitos obtenidos empleando diferentes solventes.

Figura 3. Difractogramas de los monolitos obtenidos empleando diferentes velocidades de calentamiento en la etapa de pirólisis.

35

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de monolitos integrales de carbono empleando materiales carbonosos de diferente naturaleza, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) Preparación de una disolución precursora (DP) del polímero resorcinol – formaldehído usando un catalizador básico y un polímero de almidón de origen natural
- b) Estabilización de la disolución precursora de la etapa a);
- c) Molienda y tamizado del material carbonoso;
- 10 d) Empaquetamiento del material carbonoso previamente molido y tamizado junto con la disolución precursora, en un molde previamente diseñado y fabricado empleando impresión 3D;
- e) Gelificación y curado del material empaquetado en la etapa d) a una temperatura comprendida entre 335 K y 345 K;
- f) Carbonización del molde con el material curado en la etapa e) bajo condiciones de
15 temperatura entre 900 y 1200 K calentando a una velocidad comprendida entre 5 y 15 K/min.

El procedimiento de la presente invención permite obtener materiales estructurados con geometrías totalmente definidas y conservando propiedades de la fuente carbonosa. El material carbonoso se selecciona entre un carbón activado, un carbonizado de un carbón coquizable mineral y un carbonizado sintético como lo es un aerogel o xerogel de carbono.

El procedimiento de la presente invención se resume en:

- se prepara la DP disolviendo resorcinol en un solvente (agua, etanol, polietilenglicol o polietilenglicol con 1% en peso de polivinil alcohol – PVA) en proporción de 2 mL de solvente
25 por gramo de resorcinol, carbonato de sodio (Na_2CO_3) como catalizador de polimerización en relación molar 1:300 resorcinol/catalizador, almidón como aglomerante entre 1 y 15%, preferentemente 5%, en peso respecto a la cantidad de resorcinol inicial y formaldehído en relación molar 1:2 respecto al resorcinol (etapa a).
- la DP se deja estabilizando por 24 h a temperaturas comprendidas entre 280 y 310 K (etapa
30 b). Las fuentes empleadas son carbón activado, coque obtenido de la carbonización de un carbón mineral bituminoso bajo volátil y un aerogel o xerogel de carbono obtenido a partir de la pirolisis de la DP en ausencia de otra fuente carbonosa. La fuente carbonosa debe estar en un tamaño de partícula inferior a 600 μm .
- la muestra carbonosa se muele y tamiza hasta que la totalidad esté en el tamaño de partícula
35 indicado (etapa c).

- los moldes se diseñan con el software FreeCAD versión 0.16. En la figura 1a se observa un ejemplo del molde que puede ser empleado. En una realización de la invención el empaquetamiento se puede llevar a cabo añadiendo la fuente carbonosa dentro del molde hasta una altura de 1 cm. Seguidamente se gotea lentamente la DP hasta que esta moje en su totalidad el material carbonoso (etapa d). Este procedimiento se repite hasta completar la altura del molde empleado llenando el molde en multicapa. La cantidad de DP empleada varía de acuerdo con la fuente carbonosa. En otra realización de la invención, el empaquetamiento se realiza con asistencia de ultrasonido, vertiendo una suspensión de la fuente carbonosa y la DP en el molde llenándolo hasta un 95% de su altura. En otra realización de la invención, el empaquetamiento se lleva a cabo introduciendo dentro del molde, la totalidad de la fuente carbonosa, seguido por una impregnación a volumen de poro gota a gota con la solución precursora de polímero sintético y polímero natural asistida por ultrasonido.
- el molde con la fuente carbonosa ya empaquetada gelifica y cura introduciéndolo en un recipiente con tapa completamente sellado para evitar la evaporación del solvente. Éste a su vez se lleva a un horno a una temperatura que se puede seleccionar entre 335 y 345 K y se deja por un tiempo seleccionado entre 72 y 144 h (etapa e).
- para la carbonización, el molde se introduce en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno a un flujo de 100 mL/min y se realiza el proceso de pirólisis a una velocidad de calentamiento seleccionada entre 2 y 15 K/min hasta 1073 K; una vez alcanzada dicha temperatura se mantiene por 2 h (etapa f). Las condiciones de pirólisis utilizadas permiten eliminar el molde y obtener el monolito o material carbonoso conformado.

Constituye otro objeto de la presente invención un monolito de carbono obtenido mediante el procedimiento según se ha descrito anteriormente que presenta:

- áreas superficiales entre 60 y 590 m²/g
 - volúmenes de microporo entre 0,001 y 0,160 cm³/g
 - áreas de microporo entre 1 y 430 m²/g
 - áreas externas entre 60 y 300 m²/g
- volúmenes de poro total entre 0,084 y 1,350 cm³/g
- alturas de cristalito entre 13 y 18 Å
- diámetros de cristalito entre 23 y 57 Å

La aplicación y la configuración específica de este proceso para obtener un monolito de carbono lo hacen diferente a los revelados en el estado de la técnica y se convierte en una alternativa eficaz en la tecnología de la industria de fabricación de materiales carbonosos. La

secuencia y las condiciones bajo las cuales se realizan cada una de las etapas del proceso de la presente invención permiten moldear gran variedad de materiales carbonosos de interés particular y trabajar en un amplio marco de variables experimentales controladas obteniendo características superficiales ideales para la preparación de catalizadores soportados sobre materiales carbonosos, los cuales despiertan gran interés por su estabilidad térmica en atmósferas no oxidantes, posibilidad de modificar su química superficial, bajo costo y baja densidad respecto a materiales inorgánicos típicos como sílice y alúmina entre otros.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

10

Ejemplo 1

Preparación de monolito con carbón activado comercial

La DP se prepara para realizar la reacción de policondensación entre resorcinol y formaldehído (relación molar 1:2), empleando carbonato de sodio como catalizador y agua, etanol al 96%, polietilenglicol o polietilenglicol + PVA 1% como solventes. 9,91 g de resorcinol se disuelven en 18,8 mL de solvente y 13,5 mL de formaldehído estabilizado en etanol al 96%. 0,036 g de carbonato de sodio (relación molar resorcinol/catalizador 300), 0,496 g de almidón (5% respecto a la cantidad de resorcinol) se adicionan en agitación constante y se mantiene hasta que el pH de la solución se estabiliza ($\text{pH} \approx 6,5$).

20

El molde empleado se elaboró con una impresora WANHAO DUPLICATOR i3 PLUS y PVA como materia prima. Para el molde que se muestra en la figura 1a se emplearon 1,5 g de carbón activado y 6 mL de la DP. El molde con carbón activado ya empaquetado junto con la DP se introduce en un recipiente sellado y se mantiene durante 24 h a 273K. Luego se introduce a un horno a 343 K y pasadas 120 h se retira de este. En este momento se produce el curado del monolito. El proceso de carbonización se lleva a cabo en un reactor tubular horizontal a 1073 K por 2 h con una velocidad de calentamiento de 10 K/min en un flujo de N_2 de 100 mL/min.

En la figura 1b se observa el monolito obtenido.

30

La fuente carbonosa utilizada es un carbón activado comercial Darco Sigma-Aldrich con un área BET de $892 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$, área de microporo de $470 \text{ m}^2/\text{g}$ (52,7 % del área total) y un área externa de $422 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen total de microporo es $0,215 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el tamaño promedio de poro de 0,8 nm.

35

El monolito 1 (m1 Darco/CX-ETOH) obtenido empleando etanol al 96 % presenta un área superficial BET de 301 m²/g, con un volumen de poro de 0,40 cm³/g, un área de microporo calculada por el método-t de 171 m²/g (56,8 % del área total) y un área externa de 130 m²/g (la diferencia entre el área BET y el área de microporo). El volumen total de microporo de 0,078 cm³/g y el tamaño promedio de poro obtenido por el modelo de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas in inglés, Density functional theory) empleando una función no localizada es de 0,5 nm, indicando que la mayoría de poros se encuentran en la región de microporos.

El monolito 2 (m2 Darco/CX-PEG) obtenido empleando polietilenglicol presenta un área superficial BET de 213 m²/g, con un volumen de poro de 0,24 cm³/g, un área de microporo calculada por el método-t de 132 m²/g (56,8 % del área total) y un área externa que representa principalmente el área de mesoporos de 81 m²/g (la diferencia entre el área BET y el área de microporo). El volumen total de microporo de 0,065 cm³/g y el tamaño promedio de poro obtenido por el DFT empleando una función no localizada es de 0,7 nm, indicando que la mayoría de poros se encuentran en la región de microporos.

El monolito 3 (m3 Darco/CX-PVA) obtenido empleando PVA presenta un área superficial BET de 381 m²/g, con un volumen de poro de 0,39 cm³/g, un área de microporo calculada por el método-t carbón-black de 223 m²/g (58 % del área total) y un área externa de 166 m²/g (la diferencia entre el área BET y el área de microporo). El volumen total de microporo de 0,103 cm³/g y el tamaño promedio de poro obtenido por el DFT empleando una función no localizada es de 0,5 nm, indicando que la mayoría de poros se encuentran en la región de microporos.

	BET (m ² /g)	Vol. mp (cm ³ /g)	Area mp (m ² /g)	Area ext (m ² /g)	DFT (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
AC Darco	892	0,215	470	422	0,8	0,73
m1 Darco/CX-ETOH	301	0,078	171	130	0,5	0,40
m2 Darco/CX-PEG	213	0,065	132	81	0,7	0,24
m3 Darco/CX-PVA	381	0,103	223	166	0,5	0,39

25

En la figura 2 se observan los difractogramas obtenidos para el carbón activado comercial y los 3 monolitos elaborados con diferentes solventes. Todos los difractogramas exhiben los rasgos característicos de materiales carbonosos amorfos: los planos (002) y (100) a 25° y 44° 2θ respectivamente. El pico (002) se debe al ordenamiento de anillos aromáticos y el (100) es

atribuido al grado de condensación de anillos aromáticos. Los picos agudos ubicados en 21°, 23°, 27°, 36° y 51° 2 θ corresponden a la materia inorgánica presente en el carbón activado comercial y corresponden a óxidos de calcio y silicio.

- 5 Un resumen de los parámetros estructurales obtenidos de la difracción de rayos X se muestra en la tabla 1. El valor de la distancia interplanar de los materiales prácticamente permanece constante. Sólo en m1 Darco/CX-ETOH se observa un cambio significativo en la altura de cristalito, con un valor de 18,1 Å, esto respecto a los valores del carbón activado comercial y los otros dos monolitos. Los valores de diámetro de cristalito presentan cambios significativos
10 respectos al carbón activo comercial para el monolito m1 Darco/CX-ETOH el cual se reduce cerca de 14 Å y para el monolito m3 Darco/CX-PVA aumenta 13 Å.

Tabla 1. Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos de carbón activado comercial variando el tipo de solvente.

15

	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)
AC Darco	3,7	12,3	43,9
m1 Darco/CX-ETOH	3,7	18,1	29,2
m2 Darco/CX-PEG	3,7	13,7	43,6
m3 Darco/CX-PVA	3,7	12,4	57,8

Teniendo en cuenta lo anteriormente mostrado, se establece que con el proceso de la presente invención y usando diferentes solventes se logran obtener monolitos con valores de volúmenes de poro, área superficial y diámetro de cristalito totalmente definidos y diferentes
20 y específicos frente al material carbonoso de partida.

Ejemplo 2

Preparación de monolitos de carbono tipo pellet con xerogeles de carbono

25 Se prepararon monolitos tipo pellet obtenidos de la carbonización de la policondensación de resorcinol – formaldehído en agua como solvente siguiendo la metodología expuesta en el ejemplo 1 para la preparación de la DP Se mezcla la DP con la fuente carbonosa. El tiempo de curado es el mismo. El proceso de carbonización se lleva a cabo en un reactor tubular horizontal a 1073 K por 2 h, variando las velocidades de calentamiento en un flujo de N₂ de
30 100 mL/min. El intervalo de velocidad de calentamiento trabajado fue entre 2 y 15 K/min.

En la tabla 2 se encuentra un resumen de los monolitos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento durante la etapa de pirólisis. Los valores de área superficial BET varían entre 432 y 590 m²/g. El volumen de microporo presenta valores entre 0,12 y 0,16 cm³/g y se observa una leve tendencia al reducir este respecto aumenta la velocidad de calentamiento.

5 Los porcentajes área de microporo de la serie de monolitos están entre el 50 y 70 %, siendo el monolito fabricado con una velocidad de calentamiento de 5 K/min el que mayor porcentaje presenta. El área externa, consecuencia principalmente de la existencia de mesoporos y macroporos en los monolitos varía entre 130 y 301 m²/g y el volumen de poro entre 0,59 y 1,35 cm³/g. Se recalca la obtención de materiales con características superficiales definidas
10 de materiales que presentan micro y mesoporosidad, características atractivas para diferentes procesos catalíticos que prefieren distribuciones de poro no homogéneas con presencia de poros inferiores y superiores a 2 nm en un mismo soporte.

Tabla 2. Parámetros texturales calculados para los monolitos TIPO PELLET obtenidos
15 variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirólisis.

	BET (m ² /g)	Vol (cm ³ /g)	mp Area (m ² /g)	mp Area (m ² /g)	ext Volumen de poro (cm ³ /g)
CX5 2 K/min	524	0,16	257	266	0,59
CX5 5 K/min	560	0,15	430	130	1,35
CX5 10 K/min	590	0,13	289	301	1,14
CX5 15 K/min	558	0,12	300	258	0,66
CX5 20 K/min	432	0,12	309	123	0,67

En la figura 3 se observan los difractogramas obtenidos para los monolitos tipo pellet
obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirólisis. Todos los
20 difractogramas son típicos de materiales carbonosos amorfos con los picos típicos de los
planos (002) y (100). Se señala la ausencia total de algún otro tipo de señal, indicando de esta
manera la producción de monolitos integrales totalmente orgánicos con alto contenido de
carbono, entendido por las condiciones de pirólisis.

En la tabla 3 se encuentran los parámetros estructurales obtenidos para los monolitos
25 fabricados a diferentes velocidades de calentamiento durante la carbonización. Tal y como se
observa en la tabla 1 del ejemplo 1, la altura interplanar se mantiene cercana un mismo valor,
3,7 Å para los monolitos elaborados con diferentes solventes y 3,8 Å para los monolitos
obtenidos con diferente velocidad de calentamiento en la etapa de pirólisis. La altura de

cristalito presenta valores entre 13,1 y 15,4 Å. El diámetro de cristalito muestra valores entre 23,7 y 31,2 Å.

Tabla 3. Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos obtenidos variando la velocidad de calentamiento en la etapa de pirolisis

	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)
CX5 2 K/min	3,8	13,1	25,8
CX5 5 K/min	3,8	15,3	27,4
CX5 10 K/min	4,0	13,2	26,7
CX5 15 K/min	3,9	15,0	23,7
CX5 20 K/min	3,8	15,4	31,2

Ejemplo 3

Monolitos con carbón mineral carbonizado y xerogeles de carbono.

10

En este ejemplo se enuncia la preparación de monolitos empleando como materias carbonosas: a) xerogel de carbono producido por la policondensación entre resorcinol y formaldehído, empleando agua y etanol como solventes y b) un coque obtenido de la carbonización de un carbón bituminoso medio volátil que se emplea en la industria metalúrgica en la producción de acero.

15

En la tabla 4 se observa un resumen de los parámetros texturales calculados para el coque y el xerogel de carbono (CX5 10 K/min) empleados como materias primas y los monolitos definidos como m4 CX5/CX-WATER y m6 CX5/CX-ETOH. El monolito preparado con coque se define como m5 Coque/CX-ETOH y no se incluye en la tabla pues no presentó desarrollo de propiedades texturales. Se observa que el coque es un material mesoporoso con una muy baja área superficial y el xerogel de carbono un material poroso con una contribución de microporosidad en el área BET cercana al 50 %. En el monolito m4 CX5/CX-WATER prácticamente toda la microporosidad del CX5 10 K/min desaparece y la superficie disminuye a una décima parte, definiéndose de esta manera la obtención de monolito netamente mesoporoso con un diámetro de poro medio en 6,59 nm.

20

25

Tabla 4. Parámetros texturales calculados para los monolitos obtenidos a partir de coque y xerogel de carbono (CX5 10 K/min)

	BET (m ² /g)	Vol (cm ³ /g)	mp Area (m ² /g)	mp Area (m ² /g)	ext DPM-DFT (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Coque	3,9	NP	NP	3,9	10,1	0,003
CX5 10 K/min	590	0,13	289	301	2,13	0,300
m4 CX5/CX-WATER	60	0,001	1,6	58,4	6,59	0,099
m6 CX5/CX-ETOH	90	0,012	29	61	3,76	0,084

5 En la tabla 5 se observan los parámetros calculados para el coque, el xerogel de carbono y los 3 monolitos preparados. La altura y diámetro de cristalito del coque presentan valores altos comprados con los materiales caracterizados anteriormente en las tablas 1 y 3 ya que éste es un material caracterizado por presentar un alto grado de reordenamiento de capas grafénicas en su estructura. En el monolito m5 Coque/CX-ETOH se observa que la altura de cristalito se mantiene igual y el diámetro de cristalito disminuye un poco debido a la presencia del carbonizado de resorcinol formaldehído en la estructura del material. En los monolitos preparados con CX5 10 K/min, m4 CX5/CX-WATER y m6 CX5/CX-ETOH, tanto la altura de cristalito como el diámetro de cristalito presentan los mismos valores, diferenciándose del xerogel de carbono en el valor del diámetro de cristalito, el cual en éste último es menor.

15

Tabla 5. Parámetros estructurales obtenidos para los monolitos obtenidos a partir de coque y xerogel de carbono (CX5 10 K/min)

sample	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)
Coque	3,5	22,1	46,0
CX5 10 K/min	4,0	13,2	26,7
m4 CX5/CX-WATER	3,7	13,4	33,3
m5 Coque/CX-ETOH	3,5	22,1	39,4
m6 CX5/CX-ETOH	3,7	13,8	31,1

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de monolitos integrales de carbono empleando materiales carbonosos de diferente naturaleza, caracterizado porque comprende:
- 5 a) Preparación de una disolución precursora del polímero resorcinol – formaldehído usando un catalizador básico y un polímero de almidón de origen natural
- b) Estabilización de la disolución precursora de la etapa a);
- c) Molienda y tamizado del material carbonoso;
- 10 d) Empaquetamiento del material carbonoso previamente molido y tamizado junto con la disolución precursora en un molde previamente diseñado y fabricado empleando impresión 3D;
- e) Gelificación y curado del material empaquetado en la etapa d) a una temperatura seleccionada entre 335 K y 345 K;
- f) Carbonización del molde con el material curado en la etapa e) bajo condiciones de
- 15 temperatura entre 900 y 1200 K calentando a una velocidad comprendida entre 5 y 15 K/min.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque en la etapa a) la preparación de la disolución precursora se lleva a cabo mezclando
- 20 resorcinol/formaldehído en relación molar 1:2, resorcinol/catalizador (Na_2CO_3) en relación molar 1:300, 2 mL de solvente por gramo de resorcinol y 5% de almidón soluble como polímero natural dejándola estabilizar por 24 h a temperaturas comprendidas entre 280 y 310 K.
- 25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque en la etapa a) se emplea agua, etanol, polietilenglicol y polietilenglicol con 1% en peso de polivinil alcohol.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa c) se emplea un carbón activado comercial, un coque de carbón mineral y un
- 30 aerogel o xerogel de carbono obtenido a partir de la pirólisis de la solución precursora en ausencia de otra fuente carbonosa.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa d) se realiza el empaquetamiento introduciendo dentro del molde la totalidad
- 35 de la fuente carbonosa, seguido por una impregnación a volumen de poro gota a gota con la disolución precursora de polímero sintético y polímero natural asistida por ultrasonido.

- 5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque en la etapa d) se realiza el empaquetamiento añadiendo la fuente carbonosa dentro del molde hasta una altura de 1 cm dejando a continuación gotear lentamente la disolución precursora hasta que esta moje en su totalidad el material carbonoso y repitiendo el procedimiento hasta completar la altura del molde empleado llenando el molde en multicapa.
- 10 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque en la etapa d) se realiza el empaquetamiento vertiendo una suspensión de la fuente carbonosa y la DP en el molde llenándolo hasta un 95% de su altura asistiendo el empaquetado con ultrasonido.
- 15 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque en la etapa e) la gelificación y el curado de los monolitos, se realiza en recipientes sellados a temperaturas entre 335 – 345 K y tiempos de entre 72 y 144 horas.
- 20 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque en la etapa f) se realiza la carbonización de los monolitos a 1073 K durante 2 horas en un reactor tubular con flujo de N₂ de 100 mL/min y empleando diferentes velocidades de calentamiento entre 2 y 15 K/min.
- 25 10. Monolito de carbono obtenido mediante el procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque presenta áreas superficiales entre 60 y 590 m²/g.
11. Monolito de carbono según la reivindicación 10, caracterizado porque presenta volúmenes de microporo entre 0,001 y 0,160 cm³/g.
- 30 12. Monolito de carbono según las reivindicaciones 10 u 11 caracterizado porque presenta áreas de microporo entre 1 y 430 m²/g.
13. Monolito de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque presenta áreas externas entre 60 y 300 m²/g.
- 35 14. Monolito de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 caracterizado porque presenta volúmenes de poro total entre 0,084 y 1,350 cm³/g.

15. Monolito de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque presentan alturas de cristalito entre 13 y 18 Å.
- 5 16. Monolito de carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 caracterizado porque presenta diámetros de cristalito entre 23 y 57 Å.



Figura 1

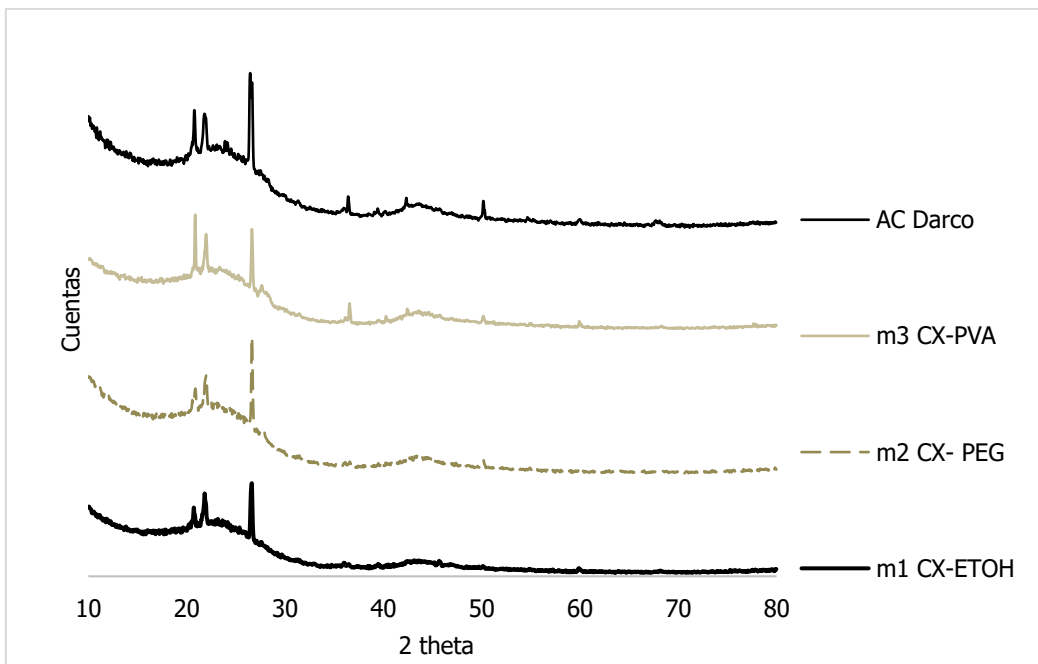


Figura 2

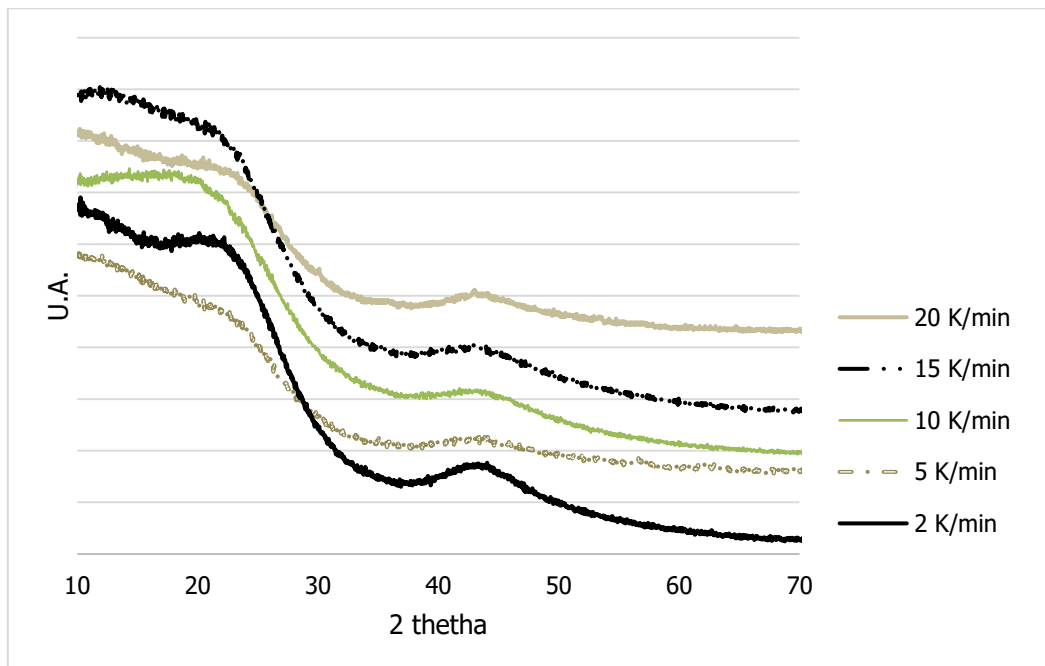


Figura 3