

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	459.373		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			1 JUNIO 1977		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		550.497	18 Febrero 1975		U.S.A.
		654.265	2 Febrero 1976		"
		654.261	2 Febrero 1976		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			BOLD		445.286

54	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para separar un compuesto químico de un líquido o de un gas que lo contiene"

71	SOLICITANTE (S)
	ROHM AND HAAS COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

72	INVENTOR (ES)
	Laurence Ivan Peterson, James Watson Neely, Steven Lee Rock, Carl Joseph Kollman y Robert Kunin

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	M. Curell Suñol

U.S.Serial Nos. 550.497 et al.-Docket No. 75-007/(A)/35/(A)-SPA
EX-GB-II

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.; por "Procedimiento para separar un compuesto químico de un líquido o de un gas que lo contiene", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 550.497, 654.265 y 654.261 de fechas 18 Febrero 1975, 2 Febrero 1976 y 2 Febrero 1976, respectivamente. - - - - -

10.

MEMORIA DESCRIPTIVA

15. Esta invención se refiere a la producción y uso de partículas parcialmente pirolizadas de polímeros resinosos, a métodos para su pirólisis, a aplicaciones para eliminar impurezas, tales como compuestos de azufre, monómeros y otros contaminantes industriales, de gases y a la purificación de corrientes de líquidos que contienen contaminantes

tales como productos fenólicos de corrientes residuales y barbituatos de la sangre. Particularmente, la invención se refiere a la producción y uso de materiales macrorreticulares parcialmente pirolizados como adsorbentes para la eliminación de cloruro de vinilo, la purificación de la sangre, la recuperación de productos fenólicos y, cuando hay metales incorporados, particularmente como agentes catalíticos para procesos industriales y de laboratorio. - - - - -

En su aspecto reivindicado en la presente (que es división de la solicitud de patente 445.286, presentada el 18 febrero 1976), la invención se refiere a un procedimiento para separar un componente de un fluido que lo contiene, caracterizado porque comprende poner en contacto el fluido que contiene el componente con partículas de polímero sintético macroporoso que han sido sometidas a tratamiento térmico y que contienen por lo menos una porción de fijación de carbono, teniendo dichas partículas tratadas térmicamente (a) por lo menos 85% en peso de carbono, (b) una distribución de poros multimodal con por lo menos una frecuencia de punta de dimensión crítica media de poro, preferentemente un diámetro medio de poros, de entre unos 50 Å y unos 100.000 Å y (c) una relación de átomos de carbono a átomos de hidrógeno de 1,5:1 a 20:1. Se señala que en la presente se describen aspectos de la invención que no se reivindican: se considera que la descripción de estos aspectos puede ser de utilidad para una mejor comprensión de la idea inventiva.

El adsorbente más comunmente utilizado es el carbón o "carbono" activado. La producción de carbono activado para fines industriales implica una amplia variedad de materiales de partida de tipo carbonáceo, tales como antracita o carbón bituminoso, coque, cáscaras carbonizadas, turba, etc. La adecuación de tales materiales depende de un bajo contenido de cenizas y de su disponibilidad con una calidad uniforme e invariable. - - - - -

Los métodos de activación pueden clasificarse en dos categorías. La primera categoría incluye los procesos de "activación química" en los que los materiales carbonáceos o a veces los carbones animales se impregnan con uno o más agentes activantes, tales como cloruro de zinc, carbonatos, sulfatos y bisulfatos de alcalinos, ácido sulfúrico o fosfórico, y entonces se pirolizan (carbonizan). La acción de estos materiales resulta ser una acción de deshidratación con altos rendimientos de carbono no acompañado de materiales alquitranados. La segunda categoría incluye los procesos conocidos como "tratamientos térmicos" en que los carbones animales se calientan a temperaturas de entre 350 y 1.000°C en presencia de CO₂, N₂, O₂, HCl, Cl₂, H₂O y otros gases. Una porción del carbón se quema a medida que aumentan el área superficial y la "actividad" del carbono. Por medio de un control cuidadoso de los parámetros de activación, los fabricantes son hoy día capaces de producir productos con alta

área superficial (800-2.000 m²/g) en una amplia gama de granulometría o tamaño de partícula uniforme. - - - - -

5. La producción de carbono activado por medio de los anteriores procesos da materiales con las mayores capacidades disponibles de carbono para una amplia variedad de adsorbatos, tanto en fases líquidas como gaseosas. Sin embargo, estos materiales poseen las siguientes desventajas:

- a) regeneración térmica difícil y cara,
- b) elevadas pérdidas por regeneración de 10%/ciclo,
- 10. c) friabilidad de las partículas de carbono activo,
- d) falta de control de los materiales de partida.

15. Los adsorbentes producidos según la invención por vía de pirólisis de polímeros orgánicos sintéticos son preferentemente esferas que poseen un alto grado de integridad estructural. No se rompen fácilmente o no desprenden partículas de polvo como es el caso para el carbono activo. Debido a su falta de friabilidad, las pérdidas por regeneración son frecuentemente inferiores de lo que es común para el carbono activo. - - - - -

20. La pirólisis de polímeros orgánicos sintéticos permite además un grado mucho mayor de control de los materiales de partida y por lo tanto del producto final de lo que es posible con materiales brutos naturales utilizados para la producción de carbones activados. - - - - -

La incorporación de elementos y de grupos funcionales deseables para mejorar la absorbencia para adsorbatos específicos se logra fácilmente. El control del tamaño medio de poro y de la distribución del tamaño de poro se logra mucho más fácilmente con materiales de partida sintéticos bien definidos. Este mayor control permite la producción de adsorbentes destinados a adsorbatos específicos con capacidades adsorbentes mucho mayores de lo que es posible con carbonos activados. - - - - -

10. La presente invención proporciona partículas parcialmente pirolizadas, preferentemente en forma de gránulos o esferas, producidas por descomposición controlada de un polímero sintético de porosidad inicial específica. En una realización preferida, las partículas pirolizadas se derivan de la descomposición térmica de resinas de intercambio iónico macrorreticulares que contienen una estructura macroporosa. - - - - -

20. En general la pirólisis comprende someter el polímero de partida a temperaturas controladas durante períodos controlados de tiempo bajo ciertas condiciones ambiente. El objetivo principal de la pirólisis es la degradación térmica al tiempo que la eliminación eficaz de los productos volátiles producidos. - - - - -

25. Las temperaturas máximas pueden quedar dentro de la gama de unos 300°C hasta unos 900°C, según el polímero a

tratar y la composición deseada de las partículas pirolizadas finales. Las temperaturas más altas, por ejemplo de unos 700°C y superiores, originan una degradación extensiva del polímero con la formación de poros de un tamaño de tamiz molecular en el producto. - - - - -

5.

Más deseablemente, la descomposición térmica (denominada alternativamente "pirólisis" o "tratamiento térmico") se realiza en una atmósfera inerte compuesta, por ejemplo, por argón, neón, helio, nitrógeno o similares, utilizando

10.

gránulos de polímero sintético macrorreticular sustituido con una "porción" o radical de fijación del carbono que permite que el polímero se carbonice sin fundirse a fin de mantener la estructura macrorreticular y dar un alto rendimiento de carbono. Entre las porciones adecuadas de fijación del carbono se hallan el sulfonato, carboxilo, amina, halógeno, oxígeno, sales sulfonato, sales carboxilato y sales de amina cuaternaria. Estos grupos se introducen en el

15.

polímero de partida por medio de técnicas convencionales bien conocidas, tales como las reacciones utilizadas para

20.

funcionalizar polímeros para la producción de resinas de intercambio iónico. Las porciones de fijación de carbono pueden también producirse embebiendo un precursor reactivo de las mismas en los poros de polímero macrorreticular que,

25.

con ello o durante el calentamiento, enlaza químicamente las porciones de fijación del carbono sobre el polímero. Los ejemplos de estos últimos precursores reactivos inclu-

yen ácido sulfúrico, agentes oxidantes, ácido nítrico, ácidos de Lewis, ácido acrílico y similares. - - - - -

- Las temperaturas adecuadas para realizar el procedimiento de esta invención se hallan generalmente entre
5. unos 300°C y unos 900°C, aunque pueden ser adecuadas temperaturas superiores según el polímero a tratar y la composición deseada del producto pirolizado final. A temperaturas superiores a unos 700°C, el polímero de partida se degrada extensamente con la formación de poros de un tamaño de tamiz molecular en el producto, es decir con una dimensión
 10. crítica media de unos 4-6 Å, proporcionando una clase preferida de adsorbentes según esta invención. A temperaturas inferiores, los poros formados térmicamente tienen usualmente un tamaño crítico medio desde unos 6 Å hasta unos 50 Å o
 15. más. Una gama preferida de temperaturas de pirólisis se halla entre unos 400°C y unos 800°C. Como se explicará más completamente a continuación, el control de la temperatura es esencial para proporcionar un material parcialmente pirolizado que tenga la composición, el área superficial, las
 20. estructuras de poro y otras características físicas del producto deseado. La duración del tratamiento térmico carece relativamente de importancia, siempre que se permita un tiempo de exposición mínimo a la temperatura elevada. - - - - -

25. La composición deseada se fija por medio del control de las condiciones de la descomposición térmica, en

particular de la temperatura, la composición elemental y, lo que es más importante, la relación de átomos de carbono a átomos de hidrógeno (C/H) de las partículas del producto final. El tratamiento térmico controlado proporciona partículas intermedias por lo que se refiere a la composición de relación C/H entre los adsorbentes de carbono activado y los adsorbentes poliméricos conocidos. - - - - -

La tabla siguiente ilustra el efecto de la temperatura máxima de pirólisis sobre la relación C/H del producto final, utilizando polímeros macrorreticulares funcionalizados como materiales de partida. - - - - -

Tabla I

<u>Composición del material de partida</u>	<u>Temperatura máxima de pirólisis</u>	<u>Relación C/H del producto</u>
(1) Adsorbente de copolímero de estireno/divinilbenceno (control)		1
(2) Resina de intercambio iónico de estireno/divinilbenceno con funcionalidad de ácido sulfónico (forma M ⁺)	400°C	1,66
(3) Igual que (2)	500°C	2,20
(4) Igual que (2)	600°C	2,85
(5) Igual que (2)	800°C	9,00
(6) Carbono activado		(hidrógeno negligible)

Puede producirse una amplia gama de resinas piro-

- lizadas haciendo variar la porosidad y/o la composición química del polímero de partida y también haciendo variar las condiciones de la descomposición térmica. En general, las resinas pirolizadas preparadas y utilizadas según la invención tienen una relación de carbono a hidrógeno de 1,5:1 a 20:1 y preferentemente de 2,0:1 a 10:1, mientras que el carbono activado tiene normalmente una relación C/H mucho más alta, por lo menos mayor que 30:1 (Carbon and Graphite Handbook, Charles L. Mantell, Interscience Publishers, N.Y. 1968, p. 198). Las partículas del producto contienen por lo menos 85% en peso de carbono siendo el resto principalmente hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, nitrógeno, oxígeno, azufre, cloro, etc., derivados del polímero o del grupo funcional (porción de fijación del carbono) contenido en las mismas e hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, metales alcalinos, metales de transición, metales alcalinotérreos y otros elementos introducidos en los poros del polímero como componentes de una carga (pueden servir como catalizador y/o porción de fijación del carbono o tener algún otro fin funcional). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La estructura de poros del producto final debe contener por lo menos dos tipos distintos de poros de diferente tamaño medio, es decir una distribución multimodal de poros. Los poros mayores se originan a partir del material de partida resinoso macroporoso y son preferentemente macroporos que oscilan entre unos 50 a unos 100.000 Å de dimen-

25.

sión crítica media. El tamaño de los poros menores, como se ha mencionado anteriormente, oscila en general entre unos 4 y unos 50 Å, dependiendo en gran manera de la temperatura máxima durante la pirólisis. Tal distribución multimodal de poros se considera una característica nueva y esencial de la composición preparada y utilizada según la invención. -

- 5.
- Los polímeros pirolizados preparados y utilizados según la invención tienen un área superficial relativamente grande que resulta de la macroporosidad del material de partida y de los poros menores desarrollados durante la pirólisis. En general, el área superficial total, tal como se mide por adsorción de N₂, oscila entre unos 50 y 1.500 m²/gramo. En esto, los macroporos contribuyen normalmente en unos 6 a unos 700 m²/gramo, preferentemente 6-200 m²/gramo, según se determina por técnicas de adsorción de mercurio, siendo proporcionado el resto por el tratamiento térmico.
- 10.
- Los polímeros libres de poros, tales como las resinas de tipo "gel" que se han sometido a tratamiento térmico en la técnica anterior (véase, por ejemplo, las patentes de la República Democrática de Alemania nº 27.022, de 12 Febrero 1964, y nº 63.768, del 20 Septiembre 1968) no contribuyen a los grandes poros esenciales para los adsorbentes preparados y utilizados según la invención ni se comportan con la eficacia de los polímeros pirolizados descritos en la presente. La siguiente tabla ilustra el efecto de la macroporosidad sobre la composición del producto: - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Tabla II

Adsorbentes a partir de copolímeros de estireno/divinil-
benceno sulfonados[‡] con macroporosidad variable

Mues- tra N ^o	Tipo de polí- mero	Antes de la pirólisis			Después de la pirólisis
		% DVB	Tamaño medio de poros Å	Area superfi- cial (m ² /g)	Area super- ficial
1	no poroso	8	0	0	32
2	macroporoso	20	300	45	338
3	"	50	aprox. 100	130	267
4	"	80	50	570	570
5	"	6	~ 20.000	6	360

[‡] Todos los copolímeros estaban sulfonados hasta por lo menos 90% del máximo teórico y se calentaron en una atmósfera inerte a 800°C.

5. Puede observarse de los datos de la Tabla II que el área superficial final no está siempre directamente relacionada con la porosidad del material de partida. Las áreas superficiales de partida de los polímeros macroporosos abarcan un factor de aproximadamente 100 mientras que las resinas tratadas térmicamente sólo difieren en un factor de unos 2. La
10. resina no porosa en "gel" tiene áreas superficiales muy inferiores a la gama de los materiales de partida empleados según la presente invención y proporcionaba un producto con un área superficial substancialmente inferior que la resina macroporosa tratada térmicamente. - - - - -

La duración de la pirólisis depende del tiempo necesario para eliminar los productos volátiles del polímero particular y de las características de transferencia térmica del método elegido. En general, la pirólisis es muy rápida cuando la transferencia térmica es rápida, por ejemplo

- 5. en un horno en que se piroliza un lecho poco profundo de material o en un lecho fluidizado. Para impedir el quemado del polímero pirolizado, se reduce normalmente la temperatura del polímero a no más de 400°C, preferentemente no más de 300°C, antes de que el material pirolizado sea expuesto al aire. El método más deseable de trabajo implica el rápido calentamiento a la temperatura máxima, el mantenimiento de la temperatura en el máximo durante un corto período de tiempo (del orden de 0-20 minutos) y después la rápida reducción de la temperatura a temperaturas ambiente antes de dejar la muestra expuesta. Los productos preparados y utilizados según la invención han sido producidos por medio de este método preferido por calentamiento a 800°C y por enfriamiento en un período de 20-30 minutos. Los períodos de mantenimiento más largos a las temperaturas elevadas también son satisfactorios, dado que resulta no tener lugar descomposición adicional a menos que se aumente la temperatura. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Los gases activantes tales como CO₂, SO₃, O₂, H₂O o sus combinaciones tienden, en pequeñas cantidades, a reaccionar con el polímero durante la pirólisis y por ello au-

- 25.

mentan el área superficial del material final. Tales gases son opcionales y pueden utilizarse para obtener características especiales de los adsorbentes. - - - - -

- Los polímeros de partida que pueden utilizarse para producir las resinas pirolizadas preparadas y utilizadas según la invención incluyen homopolímeros o copolímeros macrorreticulares de uno o más monómeros monoetilénicamente o polietilénicamente insaturados o monómeros que pueden hacerse reaccionar por condensación para proporcionar polímeros y copolímeros macrorreticulares. Las resinas macrorreticulares utilizadas como precursores en la formación de polímeros macrorreticulares tratados térmicamente no se reivindican como nuevas composiciones en sí. Es adecuado cualquiera de los materiales conocidos de este tipo con una porción apropiada de fijación del carbono. Los monómeros preferidos son los materiales alifáticos y aromáticos que están etilénicamente insaturados. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Los ejemplos de los monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados que pueden utilizarse para preparar la resina macrorreticular granular incluyen: estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de bencilo, acrilato de fenilo, acrilato de alquilfenilo, acrilato de etoximet-
- 20.
 - 25.

- lo, acrilato de etoxietilo, acrilato de etoxipropilo, acrilato de propoximetilo, acrilato de propoxietilo, acrilato de propoxipropilo, acrilato de etoxifenilo, acrilato de etoxibencilo, acrilato de etoxiciclohexilo y los ésteres correspondientes de ácido metacrílico, etileno, propileno, isobutileno, diisobutileno, estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, diacetonaacrilamida, ésteres de vinilo, incluyendo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, cetonas vinílicas incluyendo la vinilmetilcetona, viniletilcetona, vinilisopropilcetona, vinil-n-butilcetona, vinilhexilcetona, viniloctilcetona, metilisopropenilcetona, aldehídos vinílicos incluyendo acroleína, crotonaldehído, éteres vinílicos incluyendo vinilmetiléter, viniletiléter, vinilpropiléter, vinilisobutiléter, compuestos de vinilideno incluyendo cloruro, bromuro o bromocloruro de vinilideno, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como metil-, etil-, 2-cloroetil-, propil-, isopropil-, n-butil-, isobutil-, t-butil-, sec-butil-, amil-, hexil-, glicidil-, etoxietil-, ciclohexil-, octil-, 2-etilhexil-, decil-, dodecil-, hexadecil- y octadecilésteres de estos ácidos, metacrilatos y acrilatos hidroxialquílicos, tales como metacrilato de hidroxietilo, dimetacrilato de hidroxipropilo, también los correspondientes ésteres neutros o semiácidos semiésteres de los ácidos dicarboxílicos insaturados, incluyendo ácidos itacónico, citracónico, aconítico, fumárico

- co y ácidos maleicos, acrilamidas substituidas, tales como N-monocalquil-, -N,N-dialquil- y N-dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas en que los grupos alquilo pueden tener de uno a dieciocho átomos de carbono, tales como metil-, etil-, isopropil-, butil-, hexil-, ciclohexil-, octil-, dodecil-, hexadecil- y octadecilaminoalquilésteres de ácido acrílico o metacrílico, tales como beta-dimetilaminoetil-, beta-dietilaminoetil- ó 6-dimetilaminohexilacrilatos y metacrilatos, metacrilatos y acrilatos de alquiltioetilo, tales como metacrilato de etiltioetilo, vinilpiridinas, tales como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, etc. También puede copolimerizarse con los metacrilatos polifuncionales mencionados anteriormente un metacrilato difuncional, tal como dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de trimetilolpropano. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

En el caso de copolímeros que contengan etiltio-etilmetacrilato, los productos pueden oxidarse para formar, si se desea, el correspondiente sulfóxido o sulfona. - - -

- Los monómeros polietilénicamente insaturados que actúan ordinariamente como a tales aunque tengan sólo uno de tales grupos insaturados, tales como isopreno, butadieno y cloropreno, pueden utilizarse como parte de la categoría de monoetilénicamente insaturados. - - - - -
- 20.

Los ejemplos de los compuestos polietilénicamente

insaturados incluyen: divinilbenceno, divinilpiridina, divi
nilnaftalenos, ftalato de dialilo, diacrilato de etilengli-
col, dimetacrilato de etilenglicol, divinilsulfona, éteres
de polivinilo o polialilo de glicol, de glicerol, de penta-
eritritol, de derivados monotío o ditío de glicoles y de re
5. sorcinol, divinilcetona, sulfuro de divinilo, acrilato de
alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de
dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato
de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebaca
10. to de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo,
tricarbalilato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato
de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilendiacrilamida,
N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, trivi
nilnaftalenos y polivinilantracenos. - - - - -

15. Una clase preferida de monómeros de este tipo son
las moléculas aromáticas etilénicamente insaturadas, tales
como estireno, vinilpiridina, vinilnaftaleno, viniltolueno,
fenilacrilato y vinilxilenos. - - - - -

Los ejemplos de los compuestos polietilénicamente
20. insaturados preferidos incluyen divinilpiridina, divinilnaf
taleno, divinilbenceno, trivinilbenceno, alquidivinilbence-
nos, que tienen de 1 a 4 grupos alquilo de 1 a 2 átomos de
carbono substituidos en el núcleo bencénico, y alquiltrivi-
nilbencenos, que tienen de 1 a 3 grupos alquilo de 1 a 2
25. átomos de carbono substituidos en el núcleo bencénico. Ade-

- más de los homopolímeros y copolímeros de estos monómeros poli(vinil)bencénicos puede copolimerizarse uno o más de ellos con hasta 98% (en peso de la mezcla monomérica total) de (1) monómeros monoetilénicamente insaturados o (2) monómeros polietilénicamente insaturados distintos de los poli(vinil)bencenos acabados de definir o (3) una mezcla de (1) y (2). Los ejemplos de los di- y tri-vinilbencenos alquilsustituídos son los distintos viniltoluenos, divinilene-
5. nex, diviniletilbenceno, 1,4-divinil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 1,3,5-trivinil-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-divinil-
10. 2,3,6-trietilbenceno, 1,2,4-trivinil-3,5-dietilbenceno y 1,3,5-trivinil-2-metilbenceno. - - - - -

Los más preferidos son los copolímeros de estireno, divinilbenceno y etilvinilbenceno. - - - - -

15. Los ejemplos de los monómeros adecuados de condensación incluyen: (a) ácidos dibásicos alifáticos tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 1,1-ciclobutandicarboxílico, etc.; (b) diaminas alifáticas tales como piperacina, 2-metilpiperacina, cis, cis-bis (4-aminociclohexil)metano, metaxililendiamina, etc.; (c) glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-butano-
20. diol, neopentilglicol, etc.; (d) biscloroformatos tales como cis y trans-1,4-ciclohexilbiscloroformato, 2,2,2,4-tetrametil-1,3-ciclobutilbiscloroformato y biscloroformatos distintos de los glicoles mencionados anteriormente, etc.;
- 25.

- (e) hidroxiaácidos tales como ácido salicílico, ácido m- y p-hidroxibenzoico y lactonas, derivadas de los mismos tales como las propiolactonas, las valerolactonas, las caprolactonas, etc.; (f) diisocianatos tales como cis y trans-ciclopropano-1,2-diisocianato, cis y trans-ciclobutano-1-2-diisocianato, etc.; (g) diácidos aromáticos y sus derivados (los ésteres, anhídridos y cloruros de ácido) tales como ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, dimetilftalato, etc.; (h) diaminas aromáticas tales como bencidina, 4,4'-metilendiamina, bis(4-aminofenil)éter, etc.; (i) bisfenoles tales como bisfenol A, bisfenol C, bisfenol F, fenolftaleína resorcinol, etc.; (j) bisfenol bis(cloroformatos) tales como bisfenol A bis(cloroformato), 4,4'-dihidroxibenzofenona bis(cloroformato), etc.; (k) compuestos carbonilo y tiocarbonilo tales como formaldehído, acetaldehído, tioacetona, acetona, etc.; (l) fenol y derivados tales como fenol, alquilfenoles, etc.; y otros monómeros de condensación y mezclas de los anteriores. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Las resinas de intercambio iónico producidas a partir de monómeros aromáticos y/o alifáticos proporcionan una clase preferida de polímeros de partida para la producción de adsorbentes porosos. Las resinas de intercambio iónico pueden también contener un grupo funcional elegido de entre catión, anión, base fuerte, base débil, ácido sulfónico, ácido carboxílico, con oxígeno, halógeno y mezclas de los mismos. Además, tales resinas de intercambio iónico pueden
- 20.
- 25.

den contener opcionalmente un agente oxidante, una sustancia reactiva, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acrílico o similares que llenen por lo menos parcialmente los macroporos de los polímeros antes del tratamiento térmico. -

5. El polímero sintético puede impregnarse con una carga tal como negro de carbono, carbón vegetal, carbón de huesos, serrín u otro material carbonáceo, antes de la pirólisis. Tales cargas proporcionan una fuente económica de carbono que puede añadirse en cantidades de hasta 90% en peso del polímero. - - - - -
- 10.

- Los polímeros de partida, cuando son resinas de intercambio iónico, pueden contener opcionalmente una variedad de metales en su forma atómicamente dispersa en los puntos iónicos. Estos metales pueden incluir hierro, cobre, plata, níquel, manganeso, paladio, cobalto, titanio, circonio, sodio, potasio, calcio, zinc, cadmio, rutenio y uranio. Utilizando el mecanismo de intercambio iónico, los entendidos en la técnica pueden controlar la cantidad de metal que debe incorporarse, así como la distribución. - - - - -
- 15.

20. Aunque la incorporación de metales en las resinas sirve principalmente para mejorar su capacidad de servir como agentes catalíticos, los adsorbentes útiles pueden también contener metal. - - - - -

Los polímeros sintéticos, las resinas de intercam

bio iónico, tanto en la forma de ácido como de base o de sal metálica, se hallan comercialmente en el mercado. Según la invención se provee también un procedimiento de adsorción para separar componentes de un medio gaseoso o líquido que comprende poner en contacto el medio con partículas de un polímero sintético pirolizado. - - - - -

5. Por ejemplo, se ha descubierto que una resina de intercambio fuertemente ácida, basada en estireno-divinilbenceno, pirolizada a partir de cualquiera de las formas de hidrógeno, hierro (III), cobre (II), plata (I) o calcio (II) puede disminuir la concentración de cloruro de vinilo en el aire, preferentemente aire seco, desde una concentración inicial de 2 ppm - 300.000 ppm a un nivel inferior a 1 ppm con caudales de 1 volumen de lecho/hora a 600 volúmenes de lecho/min y preferentemente 10-200 volúmenes de lecho/minuto. - - - - -

10. Comparados con el carbono activado, los adsorbentes preparados y utilizados según la invención presentan ventajas tales como un menor calor de adsorción, menos polimerización de monómeros adsorbidos sobre la superficie, menos necesidad de regenerante debido a la cinética de la difusión, menos pérdida de la capacidad con el multicitado y menores pérdidas antes de la inutilización. Se han observado comportamientos similares cuando se han eliminado otras impurezas, tales como SO₂ y H₂S. Los adsorbentes preparados

15.

20.

25.

y utilizados según la invención son particularmente útiles en el campo de la lucha contra la contaminación del aire para eliminar componentes tales como moléculas que contienen azufre, hidrocarburos halogenados, ácidos orgánicos, aldehídos, alcoholes, cetonas, alcanos, aminas, amoníaco, acrilonitrilo, aromáticos, vapores de aceite, halógenos, disolventes, monómeros, productos de descomposición orgánica, cianuro de hidrógeno, monóxido de carbono y vapores de mercurio.

5.

Los hidrocarburos clorados específicos incluyen:

10.

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-
1,4-endo-exo-5,8-dimetanonaftaleno, - - - -

2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina,

isómeros de policlorobiciclopentadieno, - - - - -

isómeros de hexacloruro de benceno, - - - - -

15.

octocloro-4,7-metanotetrahidroindano al 60%, - -

1,1-dicloro-2,2-bis-(p-etilfenil)etano, - - - - -

1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenil)etano, - - -

diclorodifenildicloroetileno, - - - - -

1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol, - - -

- fosfato de 2,2-diclorovinildimetilo, - - - - -
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7-di
metanonaftaleno, - - - - -
5. 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,
8a-octahidro-1,4-endo-endo-5,8-dimetanonafta
leno, - - - - -
- 1,4,5,6,7,8,8a-heptacloro-3,4,7a-tetrahidro-4,7-
metanoindeno al 74%, - - - - -
- 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, - - - - -
10. 2,2-bis(p-metoxifenil)-1,1,1-tricloroetano, - - -
canfeno clorado con 67-69% de cloro.

15. Otros componentes que pueden ser adsorbidos de lí
quidos por los adsorbentes preparados y utilizados según la
invención incluyen fenoles clorados, nitrofenoles, agentes
tensioactivos, tales como detergentes, emulsionantes, dis-
persantes y agentes humectantes, hidrocarburos, tales como
tolueno y benceno, desechos de tintes orgánicos e inorgáni-
cos, cuerpos coloreados de azúcares, aceites y otras grasas,
ésteres y monómeros odíferos. - - - - -

20. Los adsorbentes pueden regenerarse cuando están
agotados. El regenerante particular más adecuado dependerá

de la naturaleza de la partícula adsorbida pero, en general, incluyen salmuera, disolventes, agua caliente, ácidos y vapor de agua. La regenerabilidad térmica de los adsorbentes constituye una ventaja particular. - - - - -

5. Adsorbentes sin activación

La presente invención produce adsorbentes superiores sin necesidad de "activación" común a muchos adsorbentes carbonáceos designados como "carbón activo". Los adsorbentes con propiedades superiores y diferentes de los demás adsorbentes se producen directamente en una sola etapa por tratamiento térmico de polímeros como se ha descrito anteriormente. La activación con gases reactivos es un proceso opcional deseable a veces para la modificación de las propiedades del adsorbente pero no forma parte necesaria de la invención. Como se ilustra en las Tablas III y IV siguientes, las propiedades de adsorción están notoriamente influenciadas por la temperatura máxima a la que se expone la resina. Como se indica en la Tabla III, una temperatura de 500°C produce un adsorbente que es óptimo para la eliminación de cloroformo a partir de agua. - - - - -

Las resinas tratadas térmicamente a 800°C son capaces de adsorber selectivamente moléculas según el tamaño (véase la Tabla IV). El ejemplo a 800°C es incluso más eficaz en la selección de hexano sobre tetracloruro de carbono que el indicado en la Tabla IV dado que casi todo el CCl es

- adsorbido sobre la superficie de los macroporos y no en los microporos. La selectividad aparentemente superior del tamiz molecular de carbono comercial (Ejemplo 5) es probablemente debida al área superficial mucho menor de los macroporos. La resina tratada térmicamente a 500°C (Nº 1 en la Tabla IV) presenta una selectividad mucho menor para las dos moléculas de tamaño diferente, subrayando la influencia importante que tiene la temperatura máxima durante el tratamiento térmico sobre las propiedades del adsorbente. - - -

10.

Tabla III

Capacidades de equilibrio de cloroformo acuoso para varios adsorbentes

Todos los adsorbentes en equilibrio con 2 ppm CHCl_3 en agua desionizada a temperatura ambiente.

Nº	Muestra	Capacidad de equilibrio a 2 ppm
1	*Adsorbente polimérico de S/DVB	6,0 mg/g de adsorbente seco
2	Carbono activado granular de Pittsburgh	10,2
3	Resina de S/DVB sulfonada pirolizada a 800°C	21
4	Igual que el Nº 3 pero atacada con oxígeno	28
5	Igual que el Nº 3 pirolizada a 500°C	45

*S/DVB = copolímero de estireno y divinilbenceno

Tabla IV

Determinación del tamizado molecular por medio de adsorción
de vapor en equilibrio

<u>Nº</u>	<u>Muestra</u>	<u>Capacidad</u>	
		<u>CCl₄¹</u>	<u>Hexano²</u>
1	S/DVB sulfonado pirolizado a 300°C	12,1	13,6
2	Igual que el Nº 1 pirolizado a 800°C	3,4	15,7
3	Carbono activado de Pittsburgh	41,0	40,9
4	Igual que el Nº 2 atacado con oxígeno	17,6	22,7
5	Tamiz molecular de carbono procedente de Takeda Chemical Industries	0,50	12,1

¹Tamaño mínimo eficaz 6,1 Å

²Tamaño mínimo eficaz 4,3 Å

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención pero no para limitarla. - - - - -

5. Ejemplo 1

Una muestra de 40 g de Amberlite 200 (marca registrada de Rohm and Haas Company para una resina de intercambio iónico de estireno/DVB ácido sulfónico) en la forma Na⁺ (49,15% de sólidos) se colocó en un tubo de filtro y se lavó con 200 cm³ de H₂O desionizada. Se disolvieron 20 g de FeCl₃·6H₂O en aproximadamente 1 l de H₂O desionizada y se hicieron pasar a través de la muestra de resina de manera columnar en un período de aproximadamente 4 horas. Podía ob-

servarse visualmente un cargado uniforme y completo. La muestra se lavó entonces con 1 l de H₂O desionizada, se aspiró durante 5 minutos y se secó al aire durante 18 horas. - - -

- Entonces se pirolizaron 10 gramos de esta muestra
5. junto con otras varias muestras en un horno provisto de una entrada de 7 l de gas argón por minuto. La temperatura de la mezcla se elevó a 706°C durante un período de 6 h con aumentos escalonados de unos 110°C cada hora. La mezcla se mantuvo a la temperatura máxima durante 1/2 hora. Se desconectó
 10. el horno y tanto éste como su contenido se dejaron enfriar, sin tocarlos, hasta la temperatura ambiente con una circulación continua del argón durante las siguientes 16 horas. Después de la pirólisis el rendimiento del material sólido fue de 43%. Las características físicas de esta muestra se
 15. indican en la Tabla V junto con los datos para las muestras B a G e I a K que se prepararon de la misma manera. - - - -

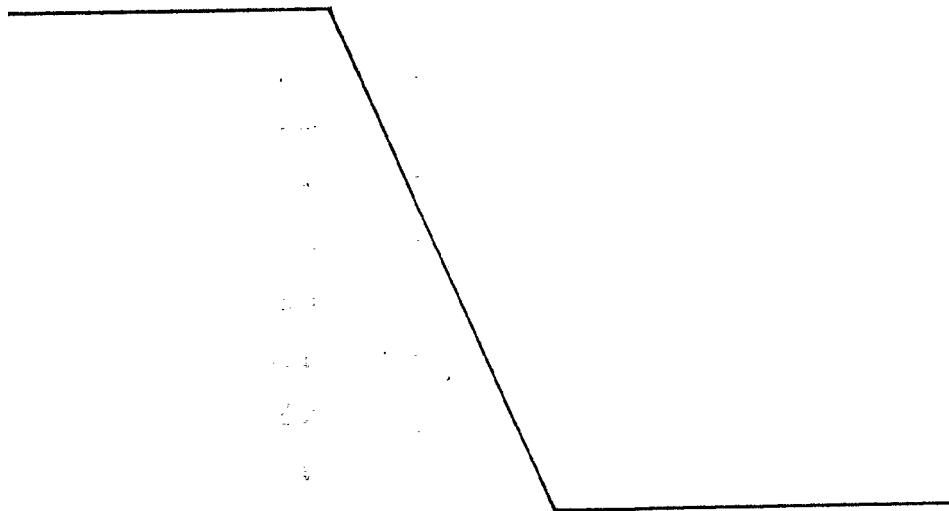


Tabla V

Muestra	Composición	Peso inicial antes de la pirólisis	Proceso de pirólisis	Area superficial m ² /g	Densidad aparente g/cm ³
A	Fe ^{III} sobre Amberlite 200	10 g	Ejemplo I	222	0,67
B	Fe ^{III} sobre Amberlite XE-284	10 g	"	540	0,62
C	Cu ^{II} sobre Amberlite 200	10 g	"	299	0,82
D	Ag ^I sobre Amberlite 200	10 g	"	-	1,07
E	H sobre Amberlite 200	10 g	"	490	0,62
F	Ca ^{II} sobre Amberlite 200	10 g	"	-	0,75
G	H sobre Amberlite IR-120	10 g	"	37	0,89
H	H sobre Amberlite 200	250 g	Ejemplo II	390	-
I	H sobre Amberlite 200	675 g	Ejemplo I	186	-
J	Amberlite 200 en forma H ⁺	521 g	"	-	-
K	H sobre Amberlite 200	20 g	"	-	-

Ejemplo 2

5. Se modifica la técnica del Ejemplo 1 puesto que 250 g de Amberlite 200 en forma de hidrógeno (obtenida por conversión de la forma sodio con ácido clorhídrico) se piro-lizan elevando la temperatura continuamente en seis horas a 760°C. La muestra se deja entonces enfriar durante las si-guientes doce horas después de lo cual presenta un área su-perficial de 390 m²/g. - - - - -

Ejemplos de proceso

10. Adsorción de cloruro de vinilo

15. Se colocan 10 cm³ de muestra en una columna de acero inoxidable de un diámetro interior de 1,69 cm. Enton-ces la profundidad del lecho es de 5,05 cm. Por medio del uso de un dispositivo de dilución con una cámara de mezclado, se genera una corriente de gas de 580 ppm de cloruro de vi-nilo en aire y se hace pasar a través de la columna con un caudal volumétrico de 800 ml/min. El caudal de la columna es por ello de 80 volúmenes de lecho/minuto. Todos los expe-rimentos se realizan a temperatura ambiente y a una presión de 16 psig (aprox., 1,12 kg/cm²). Se deriva un caudal de 10 ml/min de efluente y se envía a un detector de ioniza-ción de llama para el análisis continuo del cloruro de vini-lo. Se ensayan también los adsorbentes convencionales de Rohm and Haas y un carbono activado Calgon. Los resultados se indican a continuación. - - - - -
- 20.
- 25.

Tabla VI

Adsorción de cloruro de vinilo en la muestra K, Forma H⁺,
pirolizada

<u>Tiempo pasado (min)</u>	<u>Pérdidas (ppm MCV)</u>	<u>Pérdida instantánea %</u>
0	0	0
25	0	0
50	0	0
75	0	0
100	0	0
125	0	0
150	0	0
166	1	0,1
200	34	5,8
225	242	42
250	454	78
275	569	98
300	580	100

Tabla VII

Adsorción de cloruro de vinilo en la muestra B, Forma Fe^(III),
pirolizada y lixiviada con H₂SO₄, volumen de lecho 20 cm³

<u>Tiempo pasado (min)</u>	<u>Pérdidas (ppm)</u>	<u>Pérdida instantánea %</u>
0	0	0
25	0	0
50	0	0
75	0	0
100	0	0
109	1	0,2
125	284	49
150	521	90
175	568	98
200	580	100

Tabla VIII

Adsorción de cloruro de vinilo en la muestra C, Cu^(II), pirolizada

<u>Tiempo pasado (min)</u>	<u>Pérdidas (ppm MCV)</u>	<u>Pérdida instantánea %</u>
0	0	0
25	0	0
50	0	0
75	0	0
100	0	0
125	0	0
143	1	0,2
150	2	0,4
175	68	12
200	244	42
225	401	69
250	501	86
275	564	97
300	580	100

Tabla IX

Adsorción de cloruro de vinilo en la muestra A, Forma Fe^(III), pirolizada

<u>Tiempo pasado (min)</u>	<u>Pérdidas (ppm MCV)</u>	<u>Pérdida instantánea %</u>
0	0	0
25	0	0
50	0	0
75	0	0
100	0	0
125	2,0	0,3
150	26	4,5
175	112	19
200	303	52
116	1	0,2

Tabla X

Adsorción de cloruro de vinilo sobre carbono activado de
Pittsburgh PCB 12 x 30

<u>Tiempo pasado (min)</u>	<u>Pérdidas (ppm)</u>	<u>Pérdida instantánea %</u>
0	0	0
25	0	0
50	0	0
75	0	0
100	0	0
115	0	0
117	1	0,2
200	580	100

Otros ejemplos de proceso

La adsorción se realiza con un lecho de $9,5 \text{ cm}^3$ de resina J que se somete a una corriente entrante de cloruro de vinilo que contiene 350 ppm y que tiene un caudal de 160 volúmenes de lecho por minuto. La regeneración se realiza utilizando vapor de agua a $130-160^\circ\text{C}$ durante 20 minutos, a lo que sigue el secado con aire durante 10 minutos. El experimento se realiza durante 15 ciclos para demostrar la falta de pérdida de capacidad con varios ciclos. Los resultados se indican en la siguiente tabla. - - - - -

Tabla XI

<u>Ciclo</u>	<u>Tiempo*</u>	<u>Capacidad en volumen</u>	<u>Capacidad en peso</u>
1	45	6,9	11,1
3	42	6,4	10,3
5	49	7,5	12,1
7	45	6,9	11,1
9	45	6,9	11,1
11	37	5,6	9,0
13	40	6,1	9,8
15	45	6,9	11,1

*Tiempo pasado a una pérdida de 1 ppm, en minutos

Los resultados de los experimentos comparativos con otras resinas comerciales y con carbono se indican en la siguiente tabla. - - - - -

Tabla XII

<u>Adsorbente</u>	<u>Capacidad en volumen (mg/cm³)</u>	<u>Capacidad en peso (mg/g)</u>
Muestra D	14,4	13,5
Muestra F	9,8	13,1
Muestra G	2,9	3,2
Carbono activado de Pittsburgh BPL 12 x 30	8,5	17,0
Carbono activado esférico Krena	13,9	26,7
Muestra H ^(III)	29,2	47,1
Muestra H ^(I)	26,6	42,4
Carbono de Pittsburgh PCB 12 x 30 ^(II)	7,6	16,8
Carbono de Pittsburgh PCB 12 x 30 ^(IV)	11,4	25,3

- (I) Ensayo con una concentración influente de 460 ppm a 160 VL/min sobre una muestra de 10 cm³
- (II) Ensayo con una concentración influente de 350 ppm a 160 VL/min sobre una muestra de 10 cm³
- 5. (III) Ensayo con una concentración influente de 1070 ppm a 160 VL/min sobre una muestra de 10 cm³
- (IV) Ensayo con una concentración influente de 860 ppm a 160 VL/min sobre una muestra de 10 cm³

10. Debe observarse que la muestra H preparada por el proceso del Ejemplo II es una realización preferida. - - - - -

Cuando se compara la muestra J con el carbono PCB 12 x 30 se observa un menor descenso de capacidad cuando la humedad relativa aumenta como se indica a continuación. - - - - -

Humedad relativa	<u>Capacidad en volumen (mg/cm³)</u>	
	PCB 12 x 30	Muestra J
0	11,4	6,4
52	9,6	7,4
60	4,1	4,8
100	--	2,3

Concentración influente - 850 a 1100 ppm

15.

Adsorción de fenol

Se someten 20 cm³ de Muestra I a una concentración influente de 500 ppm de fenol disuelto en agua desionizada.

El caudal es de 4 VL/h. La muestra presenta unas pérdidas de menos de 1 ppm a 38 volúmenes de lecho. La capacidad de la muestra se calcula de modo que sea de 1,56 lbs/pie cúbico o 25,0 mg/g a una pérdida de 3 ppm. La Amberlite XAD-4, adsorbente comercial, cuando se utiliza como comparación presenta una capacidad de 0,9 lbs/pie cúbico o 14,4 mg/g a una fuga de 6 ppm. - - - - -

5.

La muestra I se regenera con metanol a un caudal de 2 VL/h y requiere 5 VL para regenerarse al 71%. - - - -

10.

La muestra B se valora por lo que se refiere a capacidad adsorbente para H₂S y SO₂. Los resultados indican que se adsorben cantidades importantes de ambos contaminantes. Las medidas similares para el carbón activado indican una adsorción negligible de SO₂ a 100°C. - - - - -

15.

Se han valorado, por lo que se refiere a la capacidad adsorbente, polímeros orgánicos sintéticos distintos de las resinas de intercambio iónico. Una muestra de poliacrilonitrilo reticulado con 15% de divinilbenceno se ha pirolizado en varias condiciones experimentales y se ha valorado por lo que se refiere a adsorbencia del SO₂. Las condi

20.

ciones experimentales y los resultados se presentan en la Tabla XIII. Aquí también han sido adsorbidas cantidades importantes de SO₂. El ejemplo N es de particular interés dado que una oxidación del copolímero en el aire antes de la pirólisis aumenta notoriamente la capacidad de adsorción del producto pirolizado para el SO₂. - - - - -

25.

Tabla XIII

Capacidad de adsorbente de poliacrilonitrilo pirolizado reticulado con 15% de divinilbenceno para SO₂

Muestra	Condiciones de pirólisis en argón		Tiempo hasta Temp. max.	Rendimiento	Area superficial	Capacidad de saturación	Regeneración*
	Temp. max.	Temp. max.					
L	570°C	1 hora	5 horas	54,4%	---	0,20 m mol/g	80%
M	320°C	1 hora	3 horas	91,2%	---	0,23 m mol/g	73%
N**	600°C	1 hora	5 horas	46,6%	243 M ² /g	0,60 m mol/g	20% a 140°C

*Equilibrado a 70°C con H₂O al 10%, O₂ al 5%, N₂ al 85% concentración del adsorbato de entrada 2.000 ppm

N₂ a 200°C

**La muestra se calentó continuamente al aire a 340°C en un período de 3,5 horas antes de la pirólisis.

Resistencia al desmenuzamiento

- La integridad física de gránulos de polímeros pirolizados es mayor que la de otros adsorbentes esféricos y que el carbono activado granular, como se indica en la Tabla XIV. Es de esperar que la superior resistencia a la fragmentación origine una vida útil mucho mayor en comparación con el carbono granular, para el cual las pérdidas por roces pueden ser grandes. También la falta de descascarillado de la materia en partículas por los polímeros pirolizados permite su uso en aplicaciones para las cuales el carbono activado es inaceptable, tal como el tratamiento de sangre.

Tabla XIV

Resistencia al desmenuzamiento de polímeros pirolizados macrorreticulares y de otros adsorbentes

<u>Descripción</u>	<u>Nº</u>	<u>Tipo</u>	<u>Resistencia al desmenuzamiento¹ (kg)</u>
S/DVB sulfonado tratado térmicamente bajo atmósfera inerte a la temperatura indicada	1	400°C	2,3
	2	500°C	>3,1 ²
	3	600°C	>3,4 ²
	4	800°C	>3,4 ²
	5	1000°C	>>3,6 ³
Carbono activado esférico	6	Kureha	0,93
	7	Muestra de origen japonés desconocido utilizada para experimentos de tratamiento de sangre.	0,51
Carbono activado granular	8	Pittsburgh BPL ⁴	~0,90

- 1 Masa que debe colocarse sobre dos placas paralelas para fragmentar partículas entre placas, media de por lo menos 10 ensayos. - - - - -
- 2 Límite inferior debido a que por lo menos una partícula no se rompió con el peso máximo de 3,6 kg. - - - - -
- 3 No se rompieron gránulos con el peso máximo. - - - - -
- 4 Dado que las partículas tenían forma irregular el experimento se detuvo cuando se rompió una arista. - - - - -

5. i) Porciones de fijación de carbono

10. Una amplia variedad de porciones han demostrado provocar la fijación del carbono durante la pirólisis. Una lista parcial de las porciones y de la eficacia de cada una de ellas se da en la Tabla XV. La naturaleza química exacta de la porción no es importante dado que cualquier grupo que sirva para impedir la volatilización del carbono durante la pirólisis es satisfactorio para el proceso. - - - - -

15. ii) Agentes de fijación de carbono embebidos

20. El llenado de los poros de un copolímero macrorreticular con una sustancia reactiva antes de la pirólisis sirve para impedir la volatilización del carbono en el copolímero. En el caso del ácido sulfúrico el material ha demostrado pasar por una reacción de sulfonación durante el calentamiento que produce una sustancia similar al material de partida de la muestra 1 en la Tabla XV. El mayor rendi-

miento de carbono obtenido por el embebido en vez de por presulfonación es inesperado, indicando que el proceso puede ser superior a otras técnicas de fijación de carbono. -

iii) Polímeros impregnados

5. La impregnación se ejemplifica en el N° 4 de la Tabla XVI para el cual los poros de un copolímero de S/DVB que contenía negro de carbono se llenaron con H_2SO_4 y se pirolizaron. El rendimiento de carbono es superior que el experimento correspondiente (muestra 1) realizados en la presencia de negro de carbono. - - - - -
- 10.

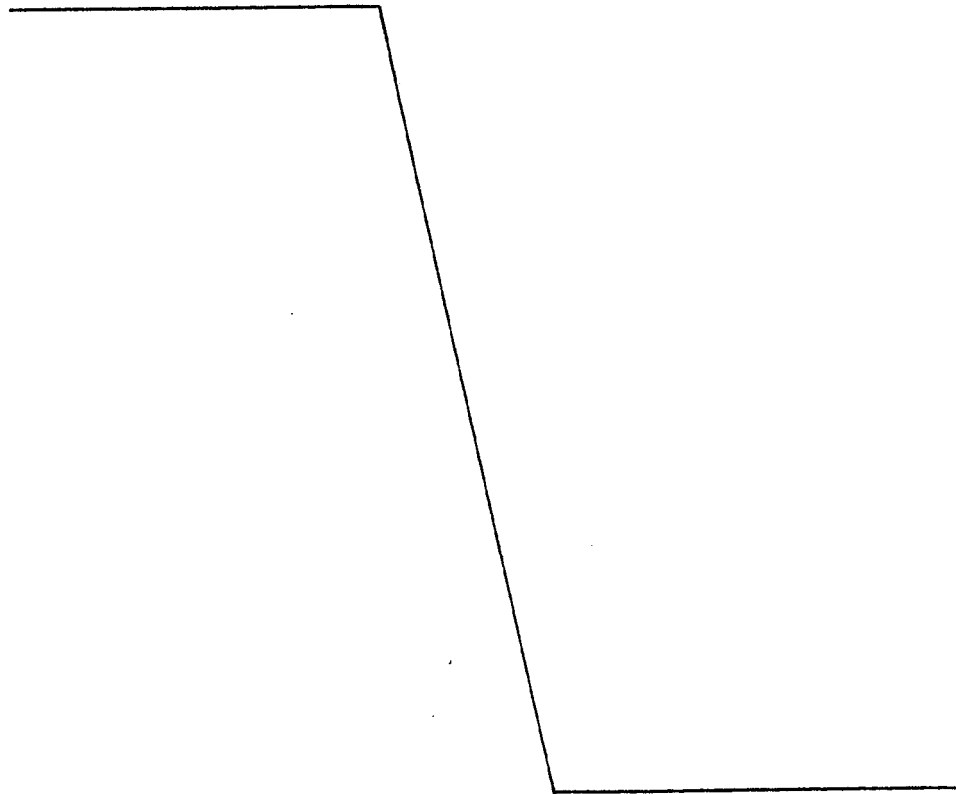


Tabla XV

Porciones de fijación de carbono

<u>Resina</u>	<u>Porción</u>	<u>Rendimiento aparente¹</u>	<u>Rendimiento de carbono²</u>	<u>Retención de forma</u>
S/DVB	Sulfonato	37,0%	66%	Sí
S/DVB	Carboxilato	47,3%	59%	Sí
S/DVB	Clorometilo	34%	48%	Mediana
AN/DVB	Nitrilo	33%	73%	Sí
S/DVB	Amina	20,2%	30%	Mediana
4-Vinilpiridina/DVB ³		21%	26%	Mediana
S/DVB	Carboxilato Fe ³ + sal	51%	59%	Sí
S/DVB	Sulfonato Fe ³ + sal	51%	77%	Sí
S/DVB	Fase gaseosa clorada	38,4%	76%	Sí
S/DVB	Sal de amina cuaternaria	24%	46%	Sí

¹Peso inicial/peso final x 100 después de calentamiento a por lo menos 600°C.

²Porcentaje de carbono que permanece en el copolímero después del calentamiento.

³La porción es nitrógeno contenido en el grupo piridina.

Tabla XVI

Agentes de embebido de fijación de carbono

<u>Ejemplo N°</u>	<u>Copolímero</u>	<u>Material embebido</u>	<u>Rendimiento aparente</u>	<u>Rendimiento de carbono</u>	<u>Retención de forma</u>
1	S/DVB	98% H ₂ SO ₄	66,7	86%	Excelente
2	S/DVB	Acido poliacrílico Forma Ni ²⁺	42,4	91% *	Excelente
3	S/DVB	AgNO ₃	32	41%	Excelente
4	S/DVB + negro de carbono †	98% H ₂ SO ₄	-	94%	Excelente

* Suponiendo que todo el carbono residual procede de S/DVB y que todo el ácido poliacrílico se volatiliza.

† Impregnado durante la polimerización con 20% en peso de negro de carbono.

Ejemplo 3

El siguiente experimento produjo la muestra N^o 1 de la Tabla XVI. - - - - -

- Una muestra de 30,79 g de copolímero macrorreticulado (20% DVB/S) se colocó en un tubo de cuarzo de 30 mm de diámetro exterior adecuado para el tratamiento térmico subsiguiente. Un extremo del tubo se bloqueó con lana de cuarzo y el copolímero se acumuló sobre la parte superior de la lana de cuarzo manteniendo el tubo verticalmente. Se hicieron pasar isopropanol, agua desionizada y H₂SO₄ al 98% (1 l cada uno) en secuencia a través de la resina durante un período de 1,5 hora. El exceso de H₂SO₄ se drenó durante un tiempo de reposo de 10 min. Aproximadamente 5,5 g del ácido permanecieron en los poros de la resina. El tubo se colocó horizontalmente en un horno de tubos y se hizo pasar N₂ a través del tubo a 4.800 cm³/min. Durante los calentamientos la muestra emitió un humo blanco y luego un aceite rojizo de olor picante. El producto final estaba constituido por gránulos negros y brillantes que fluían libremente de aproximadamente el mismo tamaño que la resina de partida. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 4

El siguiente experimento produjo la muestra 2 de la Tabla XVI. - - - - -

- Se preparó un copolímero de ácido benzoico a partir de una resina clorometilada (20% DVB/S) por oxidación con ácido nítrico. Una carga de 20,21 g de resina hinchada con disolvente y secada al vacío se colocó en un tubo de cuarzo tapado por un extremo con lana de cuarzo. El tubo se mantuvo horizontalmente dentro de una camisa de calentamiento Glas-col y se calentó gradualmente a 800°C durante un período de 200 minutos. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en unos 120 minutos. Fluyó nitrógeno a través del tubo durante el calentamiento a un caudal de 4.800 cm³/min. La muestra emitió humo blanco durante el calentamiento. El producto final estaba compuesto por gránulos brillantes de color negro metálico. - - - - -
- 5.
- 10.

- La distribución típica de tamaño de poro multimodal de las partículas poliméricas pirolizadas se ilustra a continuación en la Tabla XVII. - - - - -
- 15.

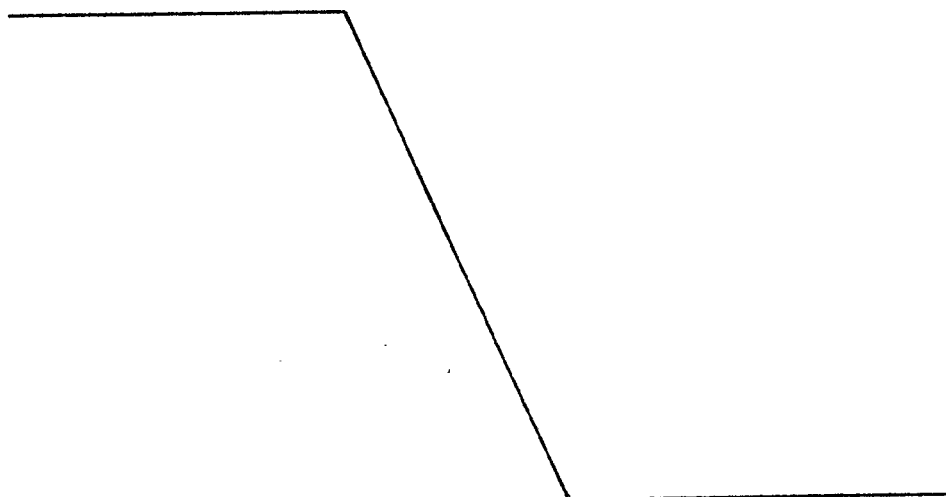


Tabla XVII

Distribución de tamaño de poro de polímeros pirolizados macrorreticulares de estireno/divinilbenceno (Amberlite 200) (cm^3/g)

Gama de tamaño de poro (\AA)	P i r o l i z a d o						Negro de carbono impregnado/sulfonado (800°C)
	No pirolizado Amberlite 200	(800°C)	(300°C)	Atacado con O ₂ (800°C)	Embebido con H ₂ SO ₄ (800°C)		
<4	0	0,05	0	0	0,06		NM
4-6	0	0,12	0	0,09	0,09		0,05
6-40	0	0	0,06	0,12	0,04		0
40-100	0,08	0	0,04	0,05	0		0,02
100-200	0,13	0,10	0,17	0,12	0,02		0,03
200-300	0,07	0,13	0,05	0,18	0,13		0,03
300-400	0	0	}	0,02	0,10		0,08
400-800	0	0		0,02	0,18		0,45
> 800	0	0	0	0	0		0,14

Ejemplo 5

- Se hizo pasar agua de grifo (Spring House, Pennsylvania) contaminada con aproximadamente 1 ppm con CHCl_3 , con rápida velocidad, a través de tres columnas que
5. contenían polímero pirolizado de estireno/divinilbenceno (Amberlite 200) conectadas en paralelo a una fuente común. El efluente se recogió y se midió la concentración de CHCl_3 por medio de un análisis GC/EC. Los resultados dados en la
10. Tabla XVIII demuestran que la muestra de 500°C sobrepasa a los adsorbentes de control en un amplio margen. Para comprobar la reproducibilidad de estos resultados, se ensayó una segunda carga de resina de 500°C bajo circunstancias idénticas y se comportó significativamente mejor que la primera
15. muestra. La muestra óptima de resina de 500°C puede tratarse unas 14 veces con otros tantos volúmenes de lecho de agua de grifo en comparación con el carbono activado granular. La diferencia de comportamiento entre las dos muestras de resina pirolizadas de 500°C puede estar relacionada con
20. el contenido significativamente inferior de oxígeno en la muestra superior. Se considera que el menor contenido de oxígeno conduce a una superficie más hidrófoba que aumenta la atracción de la superficie para productos orgánicos escasamente solubles como el cloroformo. Tanto el vapor de agua como el disolvente han demostrado regenerar eficazmente las
25. resinas de 500°C. Pequeñas columnas de carga de resina cargada se trataron con vapor de agua y metanol y demostraron

la misma capacidad de equilibrio de carga que presentaban antes de la regeneración. Un segundo juego de experimentos en columnas se realizó siguiendo la regeneración de las columnas con 5 volúmenes de lecho de metano. Los resultados se indican en la Tabla XVIII. La capacidad del segundo ciclo de la resina pirolizada (a) y del adsorbente polimérico son más altos que el primer ciclo indicando que, además de una regeneración completa, el metanol eliminó algo de contaminantes presentes al inicio del primer ciclo. La capacidad inferior del segundo ciclo por lo que se refiere al carbono activado indica una regeneración incompleta. El material pirolizado es ligeramente menos fácilmente regenerado que el XAD-4 que requiere aproximadamente 1 volumen de lecho adicional de regenerante para lograr un grado equivalente de regeneración. El carbono activado es significativamente menos fácil de regenerar con un 62% sólo de regeneración después de 5 volúmenes de lecho de metanol (calculado a partir de la relación de las capacidades del primero al segundo ciclo). - - - - -

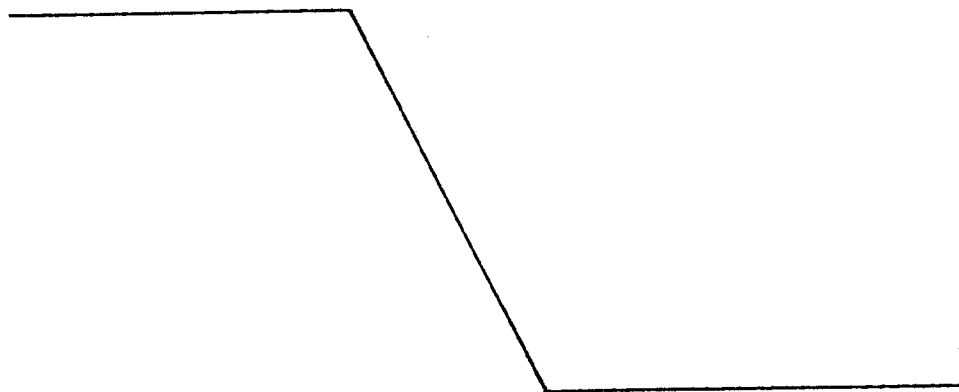


Tabla XVIII

Resultados de los estudios en columna para la eliminación de cloroformo a partir de agua de grifo

1 ppm de CHCl_3 en agua de grifo de Spring House que fluye a 4 gpm/pie cúbico a temperatura ambiente

Ciclo N° 1:	VL a 10% de pérdidas	Capacidad a 10% de pérdidas
<u>Adsorbente</u>		
Polímero pirolizado (500°C) (a)	6.150	12,3 mg/g
Polímero pirolizado (500°C) (b)	11.850	24,9
Filtrisorb 300 (carbono activado)	850	1,8
XAD-4 (un adsorbente polimérico comercial)	630	2,2
Ciclo N° 2:		
<u>Adsorbente</u>		
Polímero pirolizado	8.350	16,8 mg/g
Filtrisorb 300 (carbono activado)	525	1,3
XAD-4	1.175	4,0

Ejemplo 6

- Cuatro resinas pirolizadas representativas de las diferentes técnicas de preparación para materiales de estireno/DVB han demostrado tener excelentes capacidades de equilibrio de carga para fenol como se indica en la Tabla XIX.
5. Estas mismas resinas se estudiaron en ciclos en columna de carga/regeneración y los resultados se presentan en la Tabla

XIX. Una muestra (atacada con oxígeno) dentro de la incertez
za experimental mantiene su capacidad de columna para los
tres ciclos. Las otras muestras ensayadas demuestran estar
incompletamente regeneradas bajo las condiciones de regene-
5. ración elegidas. El atacado con oxígeno sólo aumenta ligera-
mente la capacidad de fenol en carga y columna en compara-
ción con el precursor no atacado pero aumenta espectacular-
mente la regenerabilidad. La creación de poros del orden de
6-40 Å por atacado puede aumentar la velocidad de difusión
10. dentro de las partículas permitiendo una regeneración más
eficaz. - - - - -

Es interesante constatar que la muestra de 500°C,
que era sobresaliente en cuanto a eliminación de cloroformo,
tenga una baja capacidad con el fenol. Dado que los po-
15. ros de un tamaño de tamiz molecular estaban presentes en la
muestra de 800°C y ausentes en el material de 500°C los po-
ros menores son asimismo los puntos activos para la adsor-
ción de fenol. - - - - -

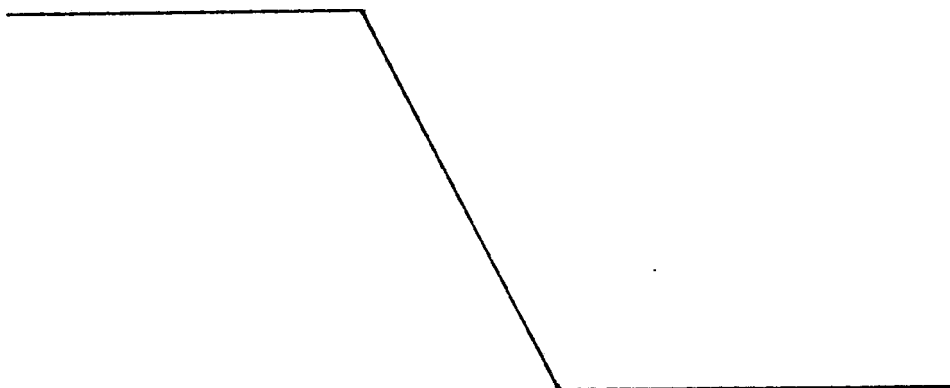


Tabla XIX

Capacidades de fenol de varios adsorbentes

Carga - 1500 ppm de fenol en agua desionizada a 4 VI/hora de caudal a temperatura ambiente		Regeneración - 5 VI de acetona a 4 VI/hora de caudal		Capacidad de equilibrio de carga a 500 ppm (mg/g)		Cap. fenol a 1 ppm de pérdidas	
Muestra	Descripción	Capacidad de carga a 500 ppm (mg/g)	Ciclo	Vol. lecho (ml)	g/l	lbs/pie cúbico	
1. Estireno/DVB	Atacado con oxígeno (500°C)	131	1	17,5	64	4,0	
			2		49	3,1	
			3		60	3,7	
2. Estireno/DVB	(500°C)	121	1	21,0	63	3,9	
			2		41	2,6	
3. Estireno/DVB	Negro de carbono impregnado con H ₂ SO ₄	138	1	9,7	29	1,8	
			2		22	1,4	
4. Estireno/DVB	Embebido H ₂ SO ₄	96	1	10,2	21	1,3	
			2		20	1,2	
5. XAD-4	Adsorbente polimérico de DVB	~70	1			2,0	
			7			2,0	
			12			2,0	
6. Pittsburgh PCB	Carbono activado granular		1			6,6	
			7			5,0	
			12				

Ejemplo 7

Los polímeros pirolizados se han estudiado por lo que se refiere a su capacidad de adsorber ciertos componentes indeseables de la sangre para determinar su aplicabilidad en tratamiento de hemodiálisis en las afecciones renales. Se ha valorado una amplia variedad de polímeros pirolizados del tipo estireno/DVB. Los resultados de los experimentos en carga resumidos en la Tabla XX indican que una muestra atacada con oxígeno tenía una alta capacidad de adsorción del ácido úrico. El grado de capacidad de ácido úrico corresponde al volumen de poros en la gama de 6-40 Å creada por atacado con oxígeno. - - - - -

Tabla XX

Capacidad de equilibrio en carga de polímero pirolizado para ácido úrico

Equilibrado a temperatura ambiente en tampón de fosfato acuoso a pH 7,4 interpolado a 10 ppm		Capacidad a 10 ppm
Nº	Descripción	
1	Estireno/DVB atacado	18,4 mg/g
2	Estireno/DVB pirolizado sulfonado (800°C)	9,3
3	" " " "	9,0
4	" " " (1000°C)	8,5
5	" " " (800°C)	8,3
6	" " " (800°C)	8,2
7	Estireno/DVB pirolizado sulfonado embebido de H ₂ SO ₄ a 800°C	2,6
8	Estireno/DVB pirolizado sulfonado (macroporos mayores) (800°C)	2,2
9	Estireno/DVB pirolizado sulfonado (500°C)	1,2

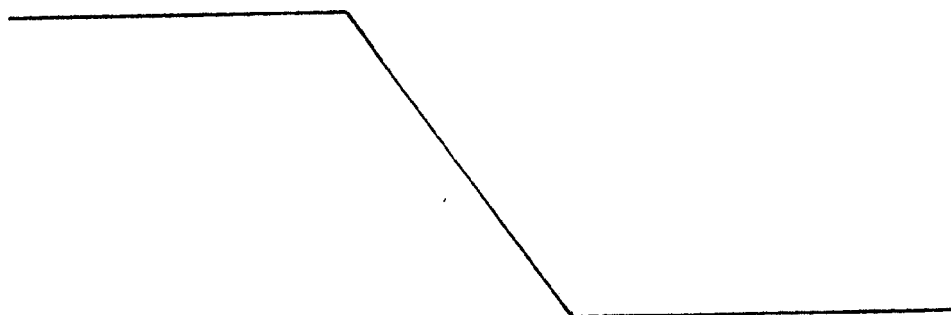
Ejemplo 8

Se determinó la adsorción de ácido úrico para varias muestras de polímero pirolizado (todas derivadas de Amberilite 200) a partir de una disolución de 50 ppm de ácido úrico en tampón fosfato 0,1 N a pH 7,4. La disolución de ácido úrico se hizo pasar a través de un lecho de 5 cm³ de polímero a un caudal de 30 VL/hora a una temperatura de aprox., 25°C. Los resultados se resumen en la Tabla XXI. -

Tabla XXI

Adsorción de ácido úrico a partir de disolución tamponada
(disolución de ácido úrico entrante 50 ppm)

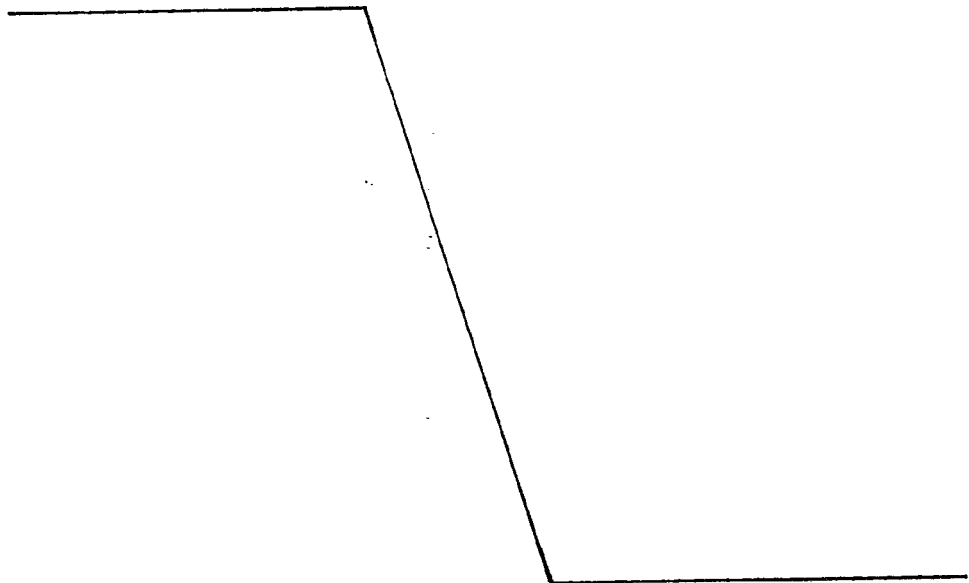
Pérdidas después de:	<u>Muestra 1</u> <u>ppm</u>	<u>Muestra 2</u> <u>ppm</u>	<u>Muestra 3</u> <u>ppm</u>
30 minutos	7,0	0,1	0,0
60 "	11,0	0,1	0,0
120 "	17,0	0,3	0,5
180 "	22,2	0,9	2,0
240 "	--	1,7	4,5



Distribución de poros correspondientes a las muestras anteriores. - - - - -

Diámetro de poros Å:	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>	<u>Muestra 3</u>
< 4	0,08	0,0	0,05
4-6	0,12	0,09	0,04
6-40	0,0	0,12	0,12
40-100	0,0	0,05	0,01
100-200	0,08	0,12	0,17
200-300	0,13	0,18	0,07
> 300	0,0	0,02	0,01

5. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para separar un compuesto químico de un líquido o de un gas que lo contiene, caracterizado porque comprende poner en contacto el fluido que contiene el componente con partículas de polímero sintético macroporoso que han sido sometidas a tratamiento térmico y que contienen por lo menos una porción de fijación de carbono, teniendo dichas partículas tratadas térmicamente (a) por lo menos 85% en peso de carbono, (b) una distribución de poros multimodal con por lo menos una frecuencia de punta de dimensión crítica media de poro, preferentemente un diámetro medio de poros, de entre unos 50 Å y unos 100.000 Å y (c) una relación de átomos de carbono a átomos de hidrógeno de 1,5:1 a 20:1. --
- 5.
- 10.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas tienen por lo menos una frecuencia de punta de dimensión crítica media de poro de entre unos 50 Å y unos 100.000 Å y por lo menos una de tales puntas entre unos 2 Å y unos 50 Å. - - - - -
- 15.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque, para la separación de un componente orgánico de un medio líquido, comprende poner en contacto el líquido que contiene el componente orgánico a separar con partículas de un polímero sintético macroporoso pirolizado parcialmente, producido por medio de la degradación térmica controlada de un polímero sintético macroporoso que
- 20.
- 25.

contiene una porción de fijación de carbono y derivado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados o monómeros que pueden condensarse para proporcionar polímeros macropo-

5. macroporoso parcialmente pirolizado contiene: (a) por lo me-
nos 85% en peso de carbono, (b) una distribución de poros
multimodal con macroporos cuyo tamaños oscila entre unos
50 Å y unos 100.000 Å en dimensión crítica media y (c) una
relación de átomos de carbono a átomos de hidrógeno de entre
10. unos 1,5:1 y 20:1. - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente orgáni-
co contiene una molécula aromática. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente orgáni-
co es un fenol. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente orgáni-
co es un cuerpo de color. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el medio líquido es
acuoso. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-



racterizado porque el medio es un líquido que contiene azúcar. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente orgánico es hexano. - - - - -

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente orgánico es cloroformo. - - - - -

10. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el medio es no acuoso. - - - - -

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque, para separar un componente de una mezcla gaseosa, comprende poner en contacto la mezcla con partículas de un polímero sintético macroporoso parcialmente pirolizado producido por medio de la degradación térmica controlada de un polímero sintético macroporoso que contiene una porción de fijación de carbono y derivado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados o monómeros que
20. pueden condensarse para proporcionar polímeros macroporosos o mezclas de los mismos, el cual polímero sintético macroporoso parcialmente pirolizado tiene: (a) por lo menos 85% en peso de carbono, (b) una distribución de poros multimodal con macroporos cuyo tamaño oscila entre unos 50 Å y unos

100.000 Å en dimensión crítica media y (c) una relación de átomos de carbono a átomos de hidrógeno de entre unos 1,5:1 y 20:1. - - - - -

5. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1, 2 y 12, caracterizado porque el componente se
parado es un hidrocarburo aromático. - - - - -

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1, 2 y 12, caracterizado porque el componente se
parado es un hidrocarburo clorado. - - - - -

10. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1, 2 y 12, caracterizado porque el componente se
parado es una cetona. - - - - -

15. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1, 2 y 12, caracterizado porque el componente se
parado es acrilato de etilo. - - - - -

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1, 2 y 12, caracterizado porque el componente se
parado es tolueno. - - - - -

20. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1, 2 y 12, caracterizado porque el componente se
parado es metilcloroformo. - - - - -

19.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,

caracterizado porque para separar una sustancia orgánica de la sangre, comprende poner en contacto la sangre con partículas de un polímero sintético macroporoso pirolizado parcialmente, producido por medio de la degradación térmica

- 5. controlada de un polímero sintético macroporoso que contiene una porción de fijación de carbono y derivado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados o monómeros que pueden condensarse para proporcionar polímeros macroporosos o mezclas de los mismos, el cual polímero sintético macroporoso parcialmente pirolizado tiene: (a) por lo menos 85% en peso de carbono, (b) una distribución de poros multimodal con macroporos cuyo tamaño oscila entre unos 50 Å y unos 100.000 Å en dimensión crítica media y (c) una relación de átomos de carbono a átomos de hidrógeno de entre unos 1,5:1 y 20:1. - - - - -

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 19, caracterizado porque la sustancia orgánica comprende una molécula aromática. - - - - -

- 20. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 19, caracterizado porque la sustancia orgánica incluye ácido úrico. - - - - -

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 19, caracterizado porque la sustancia orgánica incluye un barbituato. - - - - -


23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 19, caracterizado porque la substancia orgánica incluye creatinina. - - - - -

5. 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el polímero sintético macroporoso pirolizado parcialmente contiene poros de un tamaño de tamiz molecular de unos 2-10 Å así como macroporos de tamaños mayores. - - - - -

10. 25.- "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR UN COMPUESTO QUÍMICO DE UN LIQUIDO O DE UN GAS QUE LO CONTIENE". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y siete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 1 JUNIO 1977
P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.