



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 976**

51 Int. Cl.:
C07C 277/06 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04817865 .1**
96 Fecha de presentación : **19.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1699754**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2006**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de un compuesto de guanidina de un medio acuoso.**

30 Prioridad: **22.12.2003 US 743239**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.08.2011

73 Titular/es: **SABIC Innovative Plastics IP B.V.**
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen Op Zoom, NL

72 Inventor/es: **Hall, David, Bruce;**
Guggenheim, Thomas, Link;
Silva, James, Manio;
Khoury, Farid, Fouad;
Littlejohn, Matthew, Hal;
Ganesan, Balakrishnan;
Shyadligeri, Ashok Shankrappa y
Nadkarni, Pradeep Jeevaji

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 976 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación de un compuesto de guanidina de un medio acuoso.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar un compuesto de guanidina del medio acuoso. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para eliminar un compuesto de guanidina iónico o neutro, o ambos iónico y neutro del medio acuoso.

10 Los compuestos de guanidina se utilizan frecuentemente como catalizadores en las reacciones químicas, por ejemplo debido a sus propiedades básicas en el caso de los compuestos de guanidina neutros o debido a sus propiedades catalíticas de transferencia de fase en el caso de los compuestos iónicos de guanidina (conocidos también como sales de guanidinio). En particular los ejemplos de la patente US nº 5.229.482 dan a conocer un procedimiento de desplazamiento para la preparación de polieterimidias a partir de bis(cloroftalimidias) y sales de metal alcalino de hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi utilizando un disolvente de baja polaridad tal como o-diclorobenceno en presencia de un catalizador de transferencia de fase térmicamente estable tal como un haluro de hexa-alkilguanidinio. La patente US nº 5.830.974 da a conocer un procedimiento similar que utiliza un monoalcoxibenceno tal como anisol como disolvente. El aislamiento del producto del medio orgánico que comprende un compuesto de guanidina implica a menudo el lavado del medio orgánico con agua. En estos casos la totalidad o por lo menos una parte del compuesto de guanidina puede transferirse a la fase acuosa. Para la eliminación apropiada del agua de lavado y para la recuperación y reutilización de los compuestos valiosos de guanidina, es necesario un procedimiento para eliminar un compuesto de guanidina del medio acuoso.

25 La patente US nº 5.759.406 da a conocer la eliminación de adsorbatos tales como las sales de guanidinio de la solución de salmuera utilizando una resina polimérica adsorbente no de intercambio iónico. Sin embargo, las resinas poliméricas presentan una capacidad de adsorción limitada y deben utilizarse en cantidades relativamente grandes para la eliminación eficaz de los adsorbatos diana.

30 La patente US nº 6.214.235 da a conocer la purificación de la solución de salmuera para electrolisis mediante la eliminación de las sales orgánicas utilizando adsorbentes carbonosos. Sin embargo, el procedimiento requiere unas soluciones de salmuera con concentración de sal superior al 5 por ciento en peso y no hace ninguna sugerencia para la recuperación de las sales orgánicas. Existe una necesidad continuada un procedimiento para eliminar los compuestos de guanidina del medio acuoso, particularmente para el tratamiento y eliminación de las aguas residuales, y para la recuperación de los compuestos de guanidina para su utilización posterior.

35 Breve descripción de la invención

40 Se ha descubierto un procedimiento para eliminar los compuestos de guanidina del medio acuoso. El procedimiento resulta eficaz y es también aplicable a una amplia variedad de medios acuosos. En una forma de realización el procedimiento actúa sorprendentemente bien para eliminar un compuesto de guanidina del medio acuoso muy bajo en fuerza iónica medida por la concentración de sal.

45 Es una de sus formas de realización la presente invención comprende un procedimiento para eliminar un compuesto de guanidina neutro o iónico de un medio acuoso que contiene menos de 4% en peso de un haluro de metal alcalino, en el que el procedimiento se selecciona de entre el grupo constituido por (a) adsorción en un adsorbente carbonoso y (b) adsorción en un adsorbente de arcilla.

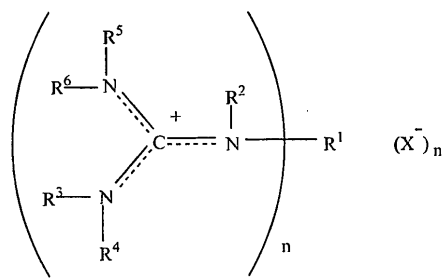
50 La concentración del compuesto de guanidina presente inicialmente en el medio acuoso está comprendida entre aproximadamente 1 parte por millón y aproximadamente 20.000 partes por millón, y en el que la concentración del compuesto de guanidina después de la eliminación es inferior al 20% de la concentración inicial.

55 Varias otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán más claramente de manifiesto haciendo referencia a la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

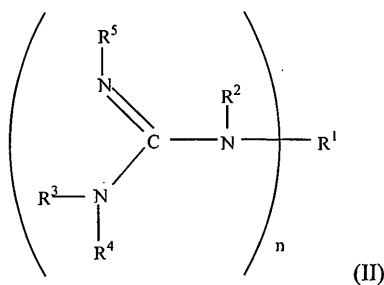
60 En la memoria y en las reivindicaciones siguientes, se hará referencia a numerosos términos que se definirán por presentar los significados siguientes. Las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural a menos que el contexto lo estipule claramente de otra manera. "Opcional" o "opcionalmente" significa que el suceso o circunstancia descrito anteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye casos en los que el suceso ocurre y casos en los que no. La expresión "agua residual" se utiliza a veces para referirse a un medio acuoso que contiene por lo menos un compuesto de guanidina. Sin embargo, debe sobreentenderse que la presente invención comprende procedimientos para tratar cualquier medio acuoso que contenga por lo menos un compuesto de guanidina.

La expresión "compuesto de guanidina" tal como se utiliza en la presente invención describe una composición que comprende una sal iónica de guanidinio o un compuesto neutro de guanidina, o ambos. En una forma de realización los compuestos de guanidina comprenden especies iónicas de guanidinio de fórmula (I):



5 en la que cada R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente un radical alquilo primario y R^1 un radical alquilo primario o bis(alquileo primario), o por lo menos uno de R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es hidrógeno, o por lo menos una de las combinaciones R^1 - R^2 , R^3 - R^4 o R^5 - R^6 con el átomo de nitrógeno de conexión forma un radical heterocíclico; el resto X es un anión; y el valor del parámetro n es 1 ó 2. El resto X en la fórmula (I) puede ser cualquier anión y preferentemente es un anión de un ácido fuerte, cuyos ejemplos ilustrativos comprenden cloruro, bromuro y metansulfonato. Los iones cloruro y bromuro son normalmente preferidos. El valor de n será 1 ó 2 dependiendo de si R^1 es alquilo o alquileo, respectivamente.

15 En otra forma de realización los compuestos de guanidina comprenden especies neutras de fórmula (II):



20 en la que cada R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es independientemente un radical alquilo primario y R^1 un radical alquilo primario o bis(alquileo primario) o por lo menos una de las combinaciones R^1 - R^2 o R^3 - R^4 con el átomo de nitrógeno de conexión forma un radical heterocíclico; y el valor del parámetro n es 1 ó 2.

25 Los radicales alquilo adecuados como R^{1-6} en las fórmulas (I) y (II) contienen radicales alquilo primario, conteniendo generalmente aproximadamente 1 a 12 átomos de carbono. R^1 es normalmente un radical alquilo de la misma estructura o un radical alquileo C_{2-12} en el que los carbonos terminales son primarios; más preferentemente, es un alquilo C_{2-6} o alquileo C_{4-8} de cadena lineal. Alternativamente, cualquier combinación de R^{1-6} y el/los correspondiente(s) átomo(s) de nitrógeno puede(n) formar un radical heterocíclico que comprende de manera no limitativa piperidino, pirrolo o morfolino.

30 Tal como se indica mediante los enlaces en puntos en la fórmula (I), la carga positiva en la sal de guanidinio está deslocalizada sobre un carbono y tres átomos de nitrógeno. Esto se cree que contribuye a la estabilidad de las sales en condiciones de temperatura relativamente altas encontradas por las sales en algunas aplicaciones. Como resultado, la descomposición de la sal de guanidinio no se produce o se produce solamente en un grado mucho menor. Los resultados incluyen la supresión de la formación de su producto y el potencial para el uso continuado de las sales por reciclo.

35 Las sales de guanidinio incluyen las dadas a conocer en las patentes US nº 5.116.975, nº 5.132.423 y nº 5.229.482. Las sales de hexa-alquilguanidinio puede prepararse mediante la reacción de una urea correspondiente (por ejemplo, una tetra-alquiurea) con fosgeno u oxiclóruo de fósforo, o mediante la reacción de una tiourea similar con un haluro de N,N-dialquilcarbamoil, para proporcionar una sal de cloro-formamidinio, denominada frecuentemente "sal de Vilsmeier", seguido de reacción de dicha sal con una amina correspondiente (por ejemplo, una dialquilamina). Se hace referencia a Kantlehner *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1984, págs. 108-126, y Pruszyński, *Can. J. Chem.*, Vol. 65, págs. 626-629 (1987). Las sales alfa, omega-bis(pentalquilguanidinio)alcano pueden prepararse igualmente mediante la reacción de la sal de cloroformamidinio con una monoalquilamina, seguido de reacción de la sal de pentalquilguanidinio con un dihaluro de alquileo. Las sales de alfa, omega-bis(pentalquilguanidinio)alcano definidas cuando R^1 es alquileo y n es 2, se proporcionan a conocer, por ejemplo, en la patente US nº 5.081.298.

La concentración del compuesto de guanidina inicialmente presente en el medio acuoso está comprendida entre aproximadamente 0,5 partes por millón (ppm) y 100.000 ppm (10%), en peso del medio acuoso, y está comprendida preferentemente entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 20.000 ppm (2%) en peso del medio acuoso. En las formas de realización particularmente preferidas la concentración del compuesto de guanidina inicialmente en el medio acuoso está comprendida entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 1.000 ppm, o entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 500 ppm.

El medio acuoso en la presente invención comprende cualquier medio acuoso que contenga agua y por lo menos un compuesto de guanidina iónico o neutro, o ambos de por lo menos un compuesto de guanidina iónico y por lo menos uno neutro. En varias formas de realización el medio acuoso puede comprender también algunos componentes adicionales que son solubles en agua o por lo menos parcialmente solubles en agua y que aparecen o están presentes inicialmente en las reacciones químicas en las que un compuesto de guanidina está presente en la capacidad del producto de reacción, del subproducto de reacción, del producto de descomposición, del reactivo o catalizador o en más de una capacidad. En algunas formas de realización específicas el medio acuoso comprende por lo menos un compuesto de guanidina que se añadió como catalizador en una reacción de desplazamiento, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen reacciones de polimerización. En una forma de realización específica el medio acuoso comprende por lo menos tanto un compuesto de guanidina añadido como catalizador en una reacción de polimerización como por lo menos un producto de descomposición del compuesto de guanidina procedente de un compuesto de guanidina inicial.

Los compuestos de guanidina que pueden utilizarse como catalizadores en las reacciones de desplazamiento comprenden sales de guanidinio, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen sales de hexa-alkilguanidinio y sales de alfa, omega-bis(pentalquilguanidinio)alcano. En las formas de realización específicas las sales de hexa-alkilguanidinio y las sales de alfa, omega-bis(pentalquilguanidinio)alcano comprenden sales de halógenos, particularmente bromuros y cloruros. En una forma de realización específica una sal de hexa-alkilguanidinio utilizada como catalizador es el cloruro de hexaetilguanidinio. En otra forma de realización específica una sal de alfa, omega-bis(pentalquilguanidinio)alcano utilizada como catalizador es bromuro de 1,6-bis(penta-n-butilguanidinio)hexano. En otras formas de realización específicas se utilizan sales de guanidinio como catalizadores en reacciones de desplazamiento de las sales de bisfenol tales como la sal disódica de bisfenol A con imidas sustituidas con nitro o halo tales como 4-nitro-N-metilftalimida, 4-cloro-N-metilftalimida o 1,3-bis(N-(4-cloroftalimido))benceno conocida también como 2,2'-(1,3-fenilen)bis(5-cloro-1H-isoindol-1,3(2H)-diona), para producir bisimidazoles o polieterimidazoles. En particular los ejemplos de la patente US nº 5.229.482 da a conocer un procedimiento de desplazamiento para la preparación de polieterimidazoles a partir de bis(clorftalimidazoles) y sales de metales alcalinos de hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxilo utilizando un disolvente de baja polaridad tal como o-diclorobenceno en presencia de un catalizador de transferencia de fase térmicamente estable tal como un haluro de hexaalkilguanidinio. La patente US nº 5.830.974 da a conocer un procedimiento similar que utiliza un monoalcoxibenceno tal como anisol como disolvente.

En algunas formas de realización se forma un medio acuoso que contiene por lo menos un compuesto de guanidina cuando una mezcla de reacción que contiene un disolvente orgánico y por lo menos un compuesto de guanidina se lava con agua. Por lo tanto, en algunas formas de realización un medio acuoso que contiene por lo menos un compuesto de guanidina puede contener opcionalmente menos de aproximadamente 5% en peso de un disolvente orgánico y cualquier otra especie soluble en agua o parcialmente soluble en agua presente en dicha mezcla de reacción. En varias formas de realización dicho disolvente orgánico presenta un punto de ebullición superior a 150°C e incluye como ejemplos ilustrativos orto-diclorobenceno, para-diclorobenceno, diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, difenilsulfona, fenetol, anisol y veratrol y mezclas de los mismos. En algunas formas de realización dicho disolvente orgánico forma un azeótropo con el agua.

En determinados tipos de reacciones tales como reacciones de desplazamiento puede formarse como subproducto un subproducto salino tal como una sal de metal alcalino. De este modo, en algunas formas de realización un medio acuoso que contiene por lo menos un compuesto de guanidina puede opcionalmente contener una sal de metal alcalino, y en particular, cloruro sódico o cloruro potásico. Cuando una sal de metal alcalino está presente en el medio acuoso, está típicamente presente a una concentración comprendida en el intervalo entre 0,01% en peso y 10% en peso, referido al peso total del medio acuoso. En otras formas de realización cuando una sal de metal alcalino está presente en el medio acuoso, está típicamente presente en menos del 5% en peso o menos del 4% en peso, o menos de 3% en peso referido al peso total del medio acuoso. En algunas formas de realización específicas una sal de metal alcalino está presente en el medio acuoso a una concentración entre 0,01% en peso y 4% en peso o a una concentración entre 0,01% en peso y 3,5% en peso, referida al peso total del medio acuoso. Una sal de hexa-alkilguanidinio puede experimentar una desalquilación para formar la correspondiente pentalquilguanidina, por ejemplo en condiciones de reacción de desplazamiento. De este modo, en otra forma de realización un medio acuoso comprende una primera sal de guanidinio y una o ambas de entre un compuesto de guanidina neutro y su correspondiente análogo protonado (es decir, un segundo compuesto de guanidinio que es el producto de descomposición protonado de un primer compuesto de guanidinio). En otra forma de realización específica un medio acuoso comprende cloruro de hexaetilguanidinio y uno o ambos de entre cloruro de pentaetilguanidina y pentaetilguanidinio (producto de descomposición protonado de cloruro de hexaetilguanidinio).

En otras formas de realización las mezclas de reacción por desplazamiento pueden contener opcionalmente además otros componentes orgánicos e inorgánicos además de un compuesto de guanidina por lo menos. Lavando dicha mezcla de reacción con agua puede producir un medio acuoso que contiene por lo menos un compuesto de guanidina y componentes adicionales que pueden ser por lo menos solubles en agua. Dichos compuestos orgánicos e inorgánicos adicionales pueden eliminarse junto con el compuesto de guanidina del medio acuoso mediante procedimientos de la presente invención. Por lo tanto, debe apreciarse que, aunque la eliminación de un compuesto de guanidina se refiere a, componentes orgánicos e inorgánicos adicionales pueden estar presentes en el medio acuoso y pueden también eliminarse utilizando lo dado a conocer en la presente memoria. En una forma de realización específica un medio acuoso puede contener opcionalmente un catalizador de imidización utilizado en una reacción de desplazamiento. Los catalizadores de imidización adecuados son conocidos en la técnica; incluyen sales de ácidos organofosforosos, específicamente fosfinatos tales como fenilfosfinato sódico y aminas heterocíclicas tales como 4-diaminopiridina. Un catalizador preferido es el fenilfosfinato sódico conocido también como sal sódica del ácido fosfínico. Las concentraciones de catalizador de imidización en el medio acuoso pueden variar mucho, por ejemplo, desde 10 ppm hasta 5.000 ppm. En otra forma de realización específica, un medio acuoso puede contener opcionalmente un componente orgánico de una reacción de polimerización, tal como un monómero o un agente con extremos protegidos o un producto de reacción del mismo. En un ejemplo ilustrativo el ácido cloroftálico puede estar presente en el medio acuoso obtenido lavando una mezcla de reacción de polimerización utilizada para preparar una polieterimida. Las concentraciones de ácido cloroftálico en el medio acuoso pueden variar mucho, por ejemplo desde 1 ppm hasta 20.000 ppm. En algunas formas de realización específicas las concentraciones de ácido cloroftálico en el medio acuoso pueden variar desde 1 ppm hasta 5.000 ppm o desde 1 ppm hasta 2.000 ppm.

En una forma de realización de la invención el medio acuoso se pone en contacto con un adsorbente de carbón para eliminar un compuesto de guanidina. Los adsorbentes de carbón adecuados pueden ser carbones activados. Los carbones activados pueden producirse pirolizando materiales orgánicos tales como carbón, turba o cáscaras de coco a altas temperaturas en un medio no oxidante. La materia prima carbonosa puede mezclarse también con un agente aglutinante para formar un material granular. El material carbonoso pirolizado puede activarse a continuación vaporizando para crear un adsorbente de capacidad elevada, con área superficial elevada. Resultan preferidas en ocasiones las materias primas con bajo contenido en metales ya que producen carbones activados más puros con un contenido final en metales inferior aunque una etapa de lavado ácido puede utilizarse lixivian algunos de los metales residuales procedentes del carbón activado producido. En muchas formas de realización el carbón se lava con ácido para evitar el lixiviado de los componentes procedentes del adsorbente en una solución de ácido que ha de tratarse. Un material de carbón activado adecuado que está disponible en el comercio es el Granular Carbon Tipo CPG con un tamaño de partícula entre 12 mesh y 40 mesh (es decir, tamaño de malla 12 x 40), disponible en Calgon Carbon Corporation. Otros factores útiles en la selección de carbones activados incluyen la capacidad de intercambio básico y el tamaño de partícula. Los expertos en la materia pueden determinar sin demasiada experimentación los carbones activados óptimos para tratar un medio acuoso que contiene un compuesto de guanidina específico.

En otra forma de realización de la invención un adsorbente de carbón adecuado puede proceder de la pirólisis de un polímero resinoso sintético. A veces se denominan adsorbentes duros de carbón, dichos adsorbentes y su procedimiento de preparación se describen, por ejemplo, en las patentes US nº 4.040.990 y nº 4.957.897. Como se describe en la presente memoria, estos carbones son partículas parcialmente pirolizadas en forma de perlas o esferas duras y con un tamaño de poro multimodal, incluyendo los micro y macroporos. Se producen por la descomposición controlada de un polímero sintético. La pirólisis, como se describe en la patente US nº 4.040.990, se realiza generalmente en una atmósfera inerte compuesta, por ejemplo, de helio, argón o nitrógeno. Alguno de los muchos polímeros sintéticos dados a conocer en la patente US nº 4.040.990 pueden utilizarse en la preparación del adsorbente de carbón duro mediante el procedimiento de la presente invención. En algunas formas de realización adecuadas los polímeros son los derivados de materiales alifáticos y aromáticos que están etilénicamente insaturados. En otras formas de realización el polímero está reticulado, porque la reticulación estabiliza con frecuencia el polímero térmicamente y conduce a mayores rendimientos en carbón. Todavía en otras formas de realización el polímero contiene un resto que fija el carbón, tal como un catión, anión, base fuerte, base débil, ácido sulfónico, ácido carboxílico, halógeno o resto de alquilamina. Los ejemplos específicos de polímeros adecuados incluyen cloruro de polivinilideno, y resinas de intercambio iónico macrorreticulares, derivadas de materiales alifáticos y aromáticos que están etilénicamente insaturados. En otra forma de realización específica el polímero sintético es una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico poliestireno-divinilbenceno. Además de los polímeros dados a conocer anteriormente, cualquiera de los polímeros polisulfonados dados a conocer en la patente US nº 4.839.331 pueden utilizarse en la preparación de un adsorbente de carbón duro por procedimientos de la invención. Los adsorbentes de carbón duro adecuados comprenden de manera no limitativa los comercializados bajo la denominación AMBERSORB, disponibles en Rohm and Haas, Co.

Típicamente los adsorbentes de carbón duro son muy estables, química, térmica y físicamente. En general, presentan una superficie de 100 a 2.000 m²/g, normalmente de 500 a 1.200 m²/g y pueden utilizarse, por ejemplo, en forma de partículas aproximadamente esféricas con un tamaño medio de partícula, por ejemplo, de 0,2 a 1,5 mm, preferentemente de 0,3 a 1,0 mm.

En las formas de realización específicas los adsorbentes de carbón duro, que se preparan por pirólisis de un polímero sintético resinoso, típicamente contienen por lo menos tres series distintas de poros de diferente tamaño medio. Una serie comprende grandes poros o macroporos, que comprenden típicamente en tamaño de por lo menos 500 angstroms de diámetro medio. La segunda serie comprende poros intermedios o mesoporos que comprenden típicamente en tamaño de 20 angstroms a 500 angstroms. La tercera serie y los poros más pequeños o microporos son típicamente inferiores a aproximadamente 20 angstroms de diámetro medio; sin embargo, el tamaño exacto depende de la temperatura de pirólisis del polímero sintético. Además del tamaño del poro, la temperatura de pirólisis controla asimismo los volúmenes totales de poro. Generalmente, a medida que la temperatura de pirólisis aumenta, el volumen del microporo aumenta.

Los volúmenes de los macroporos de los adsorbentes de carbón duro útiles para la presente invención son típicamente de por lo menos 0,10 ml/g; preferentemente están comprendidos en el intervalo de 0,10 ml/g a 0,35 ml/g; más preferentemente en el intervalo de 0,15 ml/g a 0,30 ml/g; y aún más preferentemente en el intervalo de 0,20 ml/g a 0,25 ml/g. Los volúmenes de los mesoporos de los adsorbentes de carbón duro útiles para la presente invención están comprendidos típicamente en el intervalo entre 0,05 ml/g y 0,30 ml/g; preferentemente en el intervalo entre 0,10 ml/g y 0,25 ml/g; y aún más preferentemente en el intervalo entre 0,12 ml/g y 0,20 ml/g. Los volúmenes de los microporos de los adsorbentes de carbón duro útiles para la presente invención son por lo menos de 0,10 mg/ml; más preferentemente, están comprendidos en el intervalo entre 0,20 ml/g y 0,50 ml/g; y aún más preferentemente en el intervalo entre 0,30 ml/g y 0,45 ml/g.

El procedimiento para la eliminación de un compuesto de guanidina del medio acuoso utilizando un adsorbente carbonoso (adsorbente de carbón activado o de carbón duro) puede realizarse según procedimientos convencionales para los procesos de adsorción, por ejemplo, tal como se ilustra en la patente US nº 5.094.795 y nº 5.104.530. En algunas formas de realización específicas dicho procedimiento comprende poner dicho medio acuoso en contacto con dicho adsorbente carbonoso durante un tiempo suficiente para permitir a un compuesto de guanidina ser adsorbido del medio acuoso en dicho adsorbente carbonoso; y separar dicho medio acuoso de dicho adsorbente carbonoso que contiene dicho compuesto de guanidina absorbido. En algunas formas de realización, los adsorbentes carbonosos pueden utilizarse en forma de una suspensión o estar contenidos en una columna o lecho filtrante. El tamaño de partícula óptimo del carbón puede depender de factores tales como el modo específico de operación, por ejemplo, poniendo en suspensión el carbón con el medio acuoso o pasando el medio acuoso a través de una columna de carbón activado y los expertos en la materia lo pueden determinar sin demasiada experimentación. Cuando está en forma de una columna o lecho filtrante, el lecho adsorbente carbonoso puede hacerse funcionar en un proceso de flujo ascendente o en un proceso de flujo descendente. En otras formas de realización dos o más lechos adsorbentes carbonosos pueden estar conectados en serie. El proceso para la eliminación de un compuesto de guanidina del medio acuoso utilizando adsorbente carbonoso, puede hacerse funcionar en modo continuo, semicontinuo o discontinuo.

Cuando se utiliza adsorbente de carbón para eliminar por lo menos un compuesto de guanidina del medio acuoso, entonces el pH del medio acuoso puede encontrarse en cualquier intervalo conveniente, típicamente entre aproximadamente 1 y entre aproximadamente 13. En algunas formas de realización específicas, el pH del medio acuoso es superior a aproximadamente 7. En otras formas de realización específicas el pH del medio acuoso está comprendido en un intervalo entre aproximadamente 8 y aproximadamente 13, o en un intervalo entre aproximadamente 9 y aproximadamente 11.

En otra forma de realización de la invención el medio acuoso está en contacto con un adsorbente de arcilla para eliminar un compuesto de guanidina. Las arcillas adecuadas típicamente comprenden arcillas estratificadas, normalmente arcillas de silicato. No existe ninguna limitación concreta con respecto a las arcillas estratificadas que pueden utilizarse en la presente invención aparte de las que son capaces de disminuir la concentración de compuestos de guanidina en un medio acuoso. Los ejemplos ilustrativos de dichas arcillas estratificadas que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, por ejemplo, esmectita y las del grupo de la caolinita tales como caolinita, haloisita, dickita y nacrita.

Las arcillas estratificadas son preferentemente filosilicatos naturales o sintéticos, particularmente arcillas esmécticas. Los ejemplos ilustrativos incluyen, por ejemplo, haloisita, montmorillonita, nontronita, beidelita, saponita, volkonskoíta, laponita, sauconita, magadita, keniaíta, bentonita, estevensita y similares. Está comprendida además en el alcance de la invención la utilización de arcillas que contienen minerales del grupo de la illita, incluyendo las hidromicas, fengita, brammalita, glaucomita y celadonita. Con frecuencia, los minerales estratificados preferidos incluyen los denominados con frecuencia minerales de silicato estratificados 2:1, incluyendo muscovita, vermiculita, saponita, hectorita y montmorillonita, siendo esta última la más preferida. Las arcillas pueden producirse sintéticamente, pero más frecuentemente comprenden los minerales naturales y están comercializadas. Las mezclas que contienen por lo menos una de las arcillas como las descritas en la presente memoria son también adecuadas. Otros adsorbentes de arcilla adecuados incluyen los descritos en la patente US nº 5.530.052. Las arcillas estratificadas preferidas comprenden partículas que contienen una variedad de plaquetas de silicato con un espesor de aproximadamente 7 a 15 angstroms unidos en los espaciamientos entre capas de aproximadamente 4 angstroms o menos, y que contienen cationes intercambiables tales como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Al^{+3} y/o Mg^{+2} presentes en las superficies entre las capas. Las arcillas típicamente tienen una capacidad de intercambio catiónico de

aproximadamente 50 a 200 miliequivalentes por 100 gramos en base seca. En varias formas de realización de la invención se utilizan adsorbentes de arcilla cuando predominantemente en sus formas de ión de metal alcalino y particularmente en sus formas de ión sodio. Generalmente, las arcillas se hinchan con una solución acuosa antes de la utilización para aumentar su capacidad de adsorción.

El procedimiento para la eliminación de un compuesto del medio acuoso utilizando un adsorbente de arcilla puede realizarse según procedimientos convencionales para los procesos de adsorción. En algunas formas de realización específicas dicho procedimiento comprende poner en contacto dicho medio acuoso con dicho adsorbente de arcilla durante un tiempo suficiente que permita a un compuesto de guanidina ser adsorbido en dicho medio acuoso a dicho adsorbente de arcilla; y separar dicho medio acuoso de dicho adsorbente de arcilla que contiene dicho compuesto de guanidina adsorbido. Los procedimientos ilustrativos de puesta en contacto de la arcilla con el medio acuoso que comprende por lo menos un compuesto de guanidina incluyen las columnas de flujo cruzado y los procedimientos discontinuos. El procedimiento en columna conlleva pasar el medio acuoso a través de una columna rellena de arcilla. Otro procedimiento consiste en poner en contacto la arcilla con el medio acuoso en modo de lecho fluidizado, por ejemplo, un flujo ascendente del medio acuoso a través de un lecho de arcilla. Además, las perlas de arcilla agitadas pueden ponerse en contacto con el medio acuoso. En un procedimiento discontinuo de puesta en contacto la arcilla con el medio acuoso, se añade la arcilla al medio acuoso en forma de un polvo finamente dividido y después de una cantidad suficiente de tiempo se elimina por procedimientos bien conocidos, cuyos ejemplos ilustrativos comprenden la filtración, la floculación, la flotación o la centrifugación. En este modo de operación, el compuesto de guanidina es adsorbido en la arcilla y eliminado del medio acuoso cuando la arcilla está físicamente eliminada.

Después del tratamiento del medio acuoso para eliminar un compuesto de guanidina utilizando el procedimiento de la invención la concentración del compuesto de guanidina en el medio acuoso es inferior al 50% de la concentración inicial, o inferior a 30% de la concentración inicial o inferior a 25% de la concentración inicial, o inferior a 20% de la concentración inicial, o inferior a 15% de la concentración inicial o inferior a 10% de la concentración inicial. En el caso de un medio acuoso tratado utilizando una membrana de nanofiltración las concentraciones finales de compuesto de guanidina se refieren a la parte del medio acuoso que ha pasado a través de la membrana. En el caso de un medio acuoso tratado por eliminación de agua y calcinación del residuo, las concentraciones finales de compuesto de guanidina se refieren al porcentaje en peso referido al peso inicialmente presente en el medio acuoso.

Además, después del tratamiento del medio acuoso para eliminar un compuesto de guanidina, un componente inorgánico u orgánico adicional que puede estar opcionalmente presente y que puede ser eliminado simultáneamente por procedimientos de la presente invención junto con el compuesto de guanidina puede permanecer a una concentración en el medio acuoso o inferior a 50% de su concentración inicial, o inferior a 30% de su concentración inicial, o inferior a 25% de su concentración inicial, o inferior a 20% de su concentración inicial, o menos del 15% de su concentración inicial, o inferior a 10% de su concentración inicial, dependiendo de factores tales como la identidad del componente adicional, del tipo de método de tratamiento y de la cantidad de agente de adsorción.

En algunas formas de realización de la invención, el compuesto de guanidina puede opcionalmente recuperarse del medio de adsorción. Para la recuperación puede utilizarse cualesquier medios conocidos. En algunas formas de realización un compuesto de guanidina puede recuperarse por lo menos parcialmente a partir de un adsorbente carbonoso tratando el adsorbente con una solución acuosa a ebullición. Opcionalmente, puede estar presente un tensoactivo en la solución acuosa para ayudar a la recuperación del compuesto de guanidina. En otras formas de realización un compuesto de guanidina puede recuperarse por lo menos parcialmente de un adsorbente carbonoso o de arcilla tratando el adsorbente con un medio ácido, particularmente una solución acuosa ácida opcionalmente a temperatura elevada y opcionalmente conteniendo un tensoactivo. Las soluciones ácidas pueden proceder de ácidos orgánicos o inorgánicos.

Todavía en otra forma de realización un compuesto de guanidina puede recuperarse de un medio acuoso en el que el compuesto de guanidina se ha concentrado previamente por contacto del medio acuoso con una membrana de nanofiltración. Los procedimientos ilustrativos para recuperar un compuesto de guanidina del medio acuoso incluyen la eliminación de agua o la adsorción del compuesto de guanidina en un adsorbente. Los compuestos de guanidina recuperados pueden reciclarse y reutilizarse en procesos químicos, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen los descritos anteriormente en la presente memoria. Si es necesario, un compuesto de guanidina puede reactivarse antes de reutilizarse, tal como por neutralización en el caso de un compuesto de guanidina protonado o por alquilación en el caso de un compuesto de guanidina desalquilado o por intercambio iónico en el caso de un compuesto de guanidinio. Los adsorbentes carbonosos y de arcilla y las propias membranas de nanofiltración pueden opcionalmente regenerarse y opcionalmente reutilizarse.

Aunque la invención se ilustra mediante el tratamiento del agua residual que comprende por lo menos un compuesto de guanidina y opcionalmente componentes inorgánicos u orgánicos adicionales, que pueden ser por lo menos parcialmente solubles en agua, debe apreciarse que el procedimiento de la invención es también aplicable al tratamiento del agua residual que comprende dichos componentes inorgánicos u orgánicos en ausencia de por lo menos un compuesto de guanidina. En las formas de realización específicas el procedimiento de la invención puede

utilizarse para eliminar un catalizador de imidación tal como el fenilfosfinato sódico o un componente orgánico de una reacción de polimerización, tal como un monómero o un agente de encapsulación del terminal o un producto de reacción del mismo, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen el ácido cloroftálico. En otras formas de realización específicas el procedimiento de la invención puede utilizarse para eliminar tanto un catalizador de imidación tal como el fenilfosfinato sódico y un componente orgánico de una reacción de polimerización, tal como un monómero o un agente de encapsulación del terminal o un producto de reacción del mismo, cuyos ejemplos ilustrativos incluyen el ácido cloroftálico.

Sin más elaboración, se cree que un experto en la materia puede utilizar, utilizando la descripción en la presente memoria, la presente invención en su medida más completa. Los ejemplos siguientes se incluyen para proporcionar orientaciones adicionales a los expertos en materia de la puesta en práctica de la invención reivindicada. Los ejemplos proporcionados son únicamente representativos del trabajo que contribuye a dar a conocer la presente solicitud. Por lo tanto, estos ejemplos se proporcionan a título no limitativo de la invención de ninguna manera, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. En los ejemplos siguientes HEGCl es una abreviatura de cloruro de hexaetilguanidinio y PEG es una abreviatura de pentaetilguanidina.

Ejemplo 1

En los ejemplos siguientes se pulverizó carbón en gránulos lavado con Calgón ácido CPG utilizando un crio-molino. El carbón pulverizado se tamizó y las partículas inferiores a 325 mesh se recogieron y se secaron a 150°C durante 4 horas para su utilización en experimentos isotermos. Dicho carbón se denomina después en la presente memoria carbón Calgón CPG tamizado. A menos que se ajuste mediante la emisión de ácido o base, el pH de las muestras de agua residual se encontraba generalmente en el intervalo de entre aproximadamente 3 y 5.

Una muestra de agua residual contenía 3,2% en peso de cloruro sódico, 348 miligramos por litro (mg/l) de HEGCl y 72 mg/l de PEG. Seis muestras de agua residual (10 mililitros (ml) de cada una) se trataron individualmente con 50 mg de carbón Calgón CPG tamizado y se agitaron durante varios periodos a temperatura ambiente en un agitador mecánico. Las muestras se filtraron y en los filtrados se analizó la concentración de HEGCl y PEG frente al tiempo. Los valores se proporcionan en la Tabla 1. Los datos demuestran que el equilibrio se alcanza muy rápidamente (en menos de aproximadamente 5 minutos).

TABLA 1

Tiempo (minutos)	HEGCl conc. (mg/ml)	PEG conc. (mg/ml)
0	0,35	0,07
5	0,04	0,01
10	0,04	0,01
30	0,04	0,01
60	0,05	0,01
90	0,04	0,01

Ejemplo 2

Para la determinación de las isotermas de adsorción se secó carbón Calgón CPG tamizado a 150°C durante 4 horas y a continuación se añadió en varias cantidades en gramos por litro (g/l) a muestras de agua residual como las descritas en el Ejemplo 1. Se agitaron las muestras durante 15 minutos a temperatura ambiente en un agitador mecánico. Se filtraron las muestras y se analizaron los filtrados para proporcionar la cantidad de HEGCl y PEG adsorbida por unidad de peso de adsorbente frente a la concentración de adsorbente en la muestra. Los valores se proporcionan en la Tabla 2.

A partir de los datos de la Tabla 2 pueden extraerse algunas conclusiones. A partir de la extrapolación lineal se observó que la capacidad adsorbente del adsorbente de carbón era aproximadamente 78 mg. de HEGCl por gramo de adsorbente Calgón CPG cuando el equilibrio había sido establecido en las condiciones especificadas. En alguna parte entre aproximadamente 65 mg y aproximadamente 100 mg de carbón eliminaron esencialmente todos los vestigios de HEGCl y PEG de los 10 ml de agua residual que contienen estas concentraciones específicas de los componentes del agua residual.

TABLA 2

Peso de carbón (g/l)	Concentración de HEGCl en la solución (mg/l)	mg de HEGCl adsorbidos	mg de HEGCl adsorbidos por gramo de carbón	Concentración de PEG en solución (mg/l)	mg de PEG adsorbidos	mg de PEG adsorbidos por gramo de carbón
0	347,7	-	-	72	-	-
0,51	303,5	44,2	86,7	65,4	6,6	12,9
1,01	280,2	67,5	66,8	59,7	12,3	12,2
2,05	200	147,7	72,0	40,7	31,3	15,2

TABLA 2 (continuación)

Peso de carbón (g/l)	Concentración de HEGCl en la solución (mg/l)	mg de HEGCl adsorbidos	mg de HEGCl adsorbidos por gramo de carbón	Concentración de PEG en solución (mg/l)	mg de PEG adsorbidos	mg de PEG adsorbidos por gramo de carbón
3,54	107,54	240,2	67,8	21,4	50,6	14,3
5,03	55,2	292,5	58,2	11,5	60,5	12,0
6,54	15	332,7	50,9	3,8	68,2	10,4
10,03	0	347,7	34,7	0	72	7,2
24,93	0	347,7	13,9	0	72	2,9
50,1	0	347,7	6,9	0	72	1,4
100	0	347,7	3,5	0	72	0,7

5 Ejemplo 3

Una muestra de agua residual compuesta de 3,2% en peso de cloruro sódico, 237 miligramos por litro (mg/l) de HEGCl y 46 mg/l de PEG. Las muestras de agua residual (cada una de 10 ml) se trataron con 50 mg de carbón Calgón CPG no pulverizado. El pH de cada mezcla se ajustó a algún valor mediante la adición opcional de ácido clorhídrico acuoso concentrado o solución acuosa al 50% de hidróxido sódico. Se agitó cada mezcla 1 hora a temperatura ambiente en un agitador mecánico. Las muestras se filtraron y en los filtrados se analizó la concentración de HEGCl y PEG. Los valores se proporcionan en la Tabla 3. Los datos en la Tabla 3 demuestran que, a medida que aumenta el pH, las cantidades tanto de las especies de guanidina iónica como neutra adsorbidas por el adsorbente de carbón aumentan.

TABLA 3

pH	mg de HEGCl adsorbidos por gramo de carbón	mg de PEG adsorbidos por gramo de carbón
1	40	9
3,5	46	10
13	62	14

20 Ejemplo 4

Una muestra de agua residual compuesta por 237 miligramos por litro (mg/l) de HEGCl y 46 mg/l de PEG. Se trataron las muestras de agua residual (cada una de 10 ml) con 50 mg de carbón Calgón CPG no pulverizado. Se disolvieron en cada mezcla cantidades variables de cloruro sódico. Se agitó cada mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente en un agitador mecánico. Se filtraron las muestras y se analizó en los filtrados la concentración de HEGCl y PEG. En la Tabla 4 se proporcionan los valores. Los datos en la Tabla 4 demuestran que, a medida que aumenta la polaridad de la solución por adición de cantidades crecientes de sal, aumentan las cantidades de las especies de guanidina tanto iónica como neutra adsorbidas por el carbón adsorbente, si bien el % de aumento disminuye a concentración de sal mayor.

TABLA 4

% en peso de NaCl	mg de HEGCl adsorbido por gramo de carbón	mg de PEG adsorbido por gramo de carbón
0	33	8
3,2	47	10
6,4	52	11

30 Ejemplo 5

Una muestra de agua residual con composición similar a la descrita anteriormente excepto que contiene 6,4% en peso de cloruro sódico se ajustó a pH 13 con hidróxido sódico acuoso al 50%, tratado con cantidades variables de carbón de Calgón CPG tamizado y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente en un agitador mecánico. La muestra se filtró y en los filtrados se analizó la concentración de HEGCl y PEG. En la Tabla 5 se proporcionan los valores. A partir de la extrapolación lineal la capacidad adsorbente del adsorbente de carbón en estas condiciones especificadas se observó que era aproximadamente 139 mg de HEGCl por gramo de carbón adsorbente cuando se había establecido el equilibrio.

TABLA 6

Peso de carbón (g/l)	Concentración de HEGCl en la solución (mg/l)	mg de HEGCl adsorbidos	mg de HEGCl adsorbidos por gramo de carbón	Concentración de PEG en solución (mg/l)	mg de PEG adsorbidos	mg de PEG adsorbidos por gramo de carbón
0	361	-	-	68	-	-
0,6	285	76	127	44	24	40
1,2	225	136	113	24	44	37
2,3	93	268	116	6	62	27
3,7	17	344	93	1	67	18
5,8	4	357	62	0	68	12

Ejemplo 6

5 En los ejemplos siguientes AMBERSORB 572, un adsorbente carbonoso con una superficie de aproximadamente 1.100 metros cuadrados por gramo (m^2/g), se adquirió en Rohm and Haas con un tamaño de malla de 20 a 50, y se utilizó tal como se recibió. Una muestra de agua residual compuesta por 3,2% en peso de cloruro sódico, 348 mg/l de HEGCl y 78 mg/l de PEG. Para la determinación de las isotermas de adsorción se secó el carbón AMBERSORB 10 572 a 150°C durante 4 horas y a continuación se añadió en cantidades variables en gramos por litro (g/l) a muestras de agua residual individuales tal como se describe en el Ejemplo 1. Se agitaron las muestras durante 15 minutos a temperatura ambiente en un agitador mecánico. Las muestras se filtraron y los filtrados se analizaron para proporcionar la cantidad de HEGCl y PEG adsorbida por unidad de peso de adsorbente frente a la concentración de adsorbente en la mezcla. En la Tabla 6 se proporcionan los valores.

15 A partir de los datos de la Tabla 6 pueden extraerse algunas conclusiones. A partir de la extrapolación lineal se observó que la capacidad adsorbente del adsorbente de carbón era aproximadamente 138 mg de HEGCl por gramo de adsorbente AMBERSORB 572 cuando el equilibrio se había establecido en las condiciones especificadas. En alguna parte entre aproximadamente 50 mg y aproximadamente 80 mg de carbón eliminaron esencialmente todos los vestigios de HEGCl y PEG de los 10 ml de agua residual que contienen estas concentraciones específicas de los componentes del agua residual.

TABLA 6

Peso de carbón (g/l)	Concentración de HEGCl en la solución (mg/l)	mg de HEGCl adsorbidos	mg de HEGCl adsorbidos por gramo de carbón	Concentración de PEG en solución (mg/l)	mg de PEG adsorbidos	mg de PEG adsorbidos por gramo de carbón
0	366	-	-	73	-	-
0,5	281	85	170	49	24	48
0,9	248	118	131	41	32	35
2,1	165	201	96	23	50	23
3,4	83	283	83	7	66	19
5,7	6	380	63	0	73	12
7,8	0	366	47	0	73	9

Ejemplos 7 y 8 y ejemplos comparativos 1 a 5

25 Se agitaron las muestras individuales de agua residual (30 ml cada una) que contenían 3,2% de cloruro sódico, 3,66 mg/l de HEGCl y 73 mg/l de PEG con 150 mg de un adsorbente durante 17 horas a temperatura ambiente. Se 30 filtraron las muestras y se analizaron en los filtrados la cantidad de HEGCl y PEG en la mezcla. En la Tabla 7 se proporcionan los valores. Los Ejemplos comparativos se denominan "Ej. C.". Se utilizaron los siguientes adsorbentes: AMBERSORB 572 ("A"); Calgon CPG ("B") AMBERSORB 563 ("C"), un adsorbente carbonoso con área superficial de BET de aproximadamente 550 m^2/g y aproximadamente 62% de su volumen de poro asociado a los poros inferiores a 2 nanómetros (nm) y aproximadamente 38% de su volumen de poro asociado a los poros de 35 diámetro superior a 2 nm e inferior a 30 nm; AMBERLITE XAD-2 ("D") resina polimérica adsorbente no de intercambio iónico que comprende unidades estructurales derivadas del estireno reticulado con divinilbenceno; AMBERLITE XAD-4 ("E") resina polimérica adsorbente no de intercambio iónico que comprende unidades estructurales derivadas estireno reticulado con divinilbenceno y que presenta una superficie de aproximadamente 750 m^2/g y un diámetro de poro medio de aproximadamente 100 angstroms (Å); AMBERLITE XAD-7 ("F") resina polimérica adsorbente no de intercambio iónico que tiene unidades de metacrilato de metilo en lugar de unidades de 40 estireno y con una superficie de aproximadamente 450 m^2/g ; y AMBERLITE XAD-16 ("G") resina polimérica adsorbente no de intercambio iónico que contiene unidades estructurales derivadas del estireno reticulado con divinilbenceno y que presenta una superficie de aproximadamente 800 metros cuadrados por gramo (m^2/g) y un diámetro de poro medio de aproximadamente 150 angstroms (Å).

45

TABLA 7

Ejemplo	Adsorbente	mg/l de HEGCI restante	% de HEGCI eliminado	mg/l de PEG restante	% de PEG eliminado
Ej. 7	A	9	98	1	99
Ej. 8	B	55	85	11	85
Ej. C. 1	C	273	25	48	34
Ej. C. 2	D	166	55	30	59
Ej. C. 3	E	207	43	43	41
Ej. C. 4	F	346	5	68	7
Ej. C. 5	G	202	45	42	42

Los datos en la Tabla 7 demuestran que las resinas poliméricas adsorbentes no de intercambio iónico (ejemplos comparativos 2 a 5) tienen menos capacidad de adsorción de las especies de guanina que los adsorbentes carbonosos de los Ejemplos 7 y 8. En el Ejemplo 7 comparativo con el Ejemplo 1 comparativo es evidente que el adsorbente carbonoso con mayor superficie tiene una mayor capacidad de adsorción para las especies de guanidina.

Ejemplos 9 a 17

La montmorillonita sódica (tipo KUNIPIA-F; denominada a veces en la presente memoria después "arcilla") se adquirió en Kunimine Industries, Japón, y tenía una capacidad de intercambio catiónico de 119 miliequivalentes de sodio por 100 gramos de arcilla referidos al 90% en peso seco de arcilla. Se prepararon soluciones de agua residual simuladas disolviendo varias cantidades de HEGCI en agua desionizada. Se pusieron en suspensión cantidades variables equivalentes de montmorillonita sódica en agua en un mezclador de alta velocidad y la solución de HEGCI se añadió a la misma en varias condiciones con agitación a temperatura ambiente. Las mezclas se filtraron y en los filtrados se analizaron por cromatografía iónica la cantidad de HEGCI restante. Los valores se proporcionan en la Tabla 8. La abreviatura "equiv." significa "equivalentes". La columna "Condiciones" incluye el tiempo de agitación.

TABLA 8

Ejemplo	Concentración de HEGCI inicialmente (mg/l)	Concentración de HEGCI restante (mg/l)	% de eliminación de HEGCI	Condiciones
9	606	175	71	1 equiv. arcilla; 10 min.
10	556	25	96	2 equiv. arcilla; 15 min.
11	392	21	95	2 equiv. arcilla; 15 min.; mezcla de arcilla añadida a la soln. de HEGCI.
12	392	21	95	Ej. 12 tras 1 día de envejecimiento.
13	392	19	95	Ej. 12 tras 4 días de envejecimiento.
14	392	38	90	0,1 ml de HNO ₃ añadido a 100 ml. de soln. tras agitación.
15	43	18	58	1 equiv. arcilla; 10 min.
16	40	5	88	2 equiv. arcilla; 10 min.
17	513	8	98	3 equiv. arcilla; 10 min.

Los datos en la Tabla 8 demuestran que es necesario más de 1 equivalente de arcilla para la eliminación eficaz de HEGCI de la solución en las condiciones del experimento. Se obtiene un pequeño aumento en la adsorción de HEGCI durante el reposo prolongado de la muestra con arcilla (Ejemplos 12 y 13).

Ejemplos 18 a 21

Se utilizó montmorillonita sódica, como en los Ejemplos 10 a 18. Las muestras individuales de agua residual que comprenden 366 mg/l de HEGCI; 73 mg/l de PEG y opcionalmente cloruro sódico al 3,2% en peso como se indicó se trataron con 2 equivalente de arcilla (referidos a HEGCI) y se agitaron en diferentes condiciones. Se filtraron las mezclas y se analizaron en los filtrados por cromatografía iónica la cantidad de HEGCI y PEG restantes. Los valores se proporcionan en la Tabla 10. La abreviatura "t.a." significa "temperatura ambiente".

TABLA 9

Ej.	Conc. de HEGCI restante (mg/l)	% de eliminación de HEGCI	Concentración de PEG restante (mg/l)	% de eliminación de PEG	Condiciones
18	51	86	11	85	10 min. en el mezclador a t.a.

TABLA 9 (continuación)

Ej.	Conc. de HEGCI restante (mg/l)	% de eliminación de HEGCI	Concentración de PEG restante (mg/l)	% de eliminación de PEG	Condiciones
19	111	70	27	63	3,2% en peso de NaCl; agitar durante la noche a t.a.
20	154	58	29	60	3,2% en peso de NaCl en mezclador durante 10 min. a t.a.
21	100	73	36	51	3,2% en peso de NaCl en mezclador durante 10 min. a 80°C.

Ejemplo 22

5 Las muestras de agua residual estaban compuestas por HEGCI, PEG y fenilfosfinato sódico (SPP). Las muestras de agua residual (20 ml. cada una) se ajustaron a pH 1,9 o pH 13,9 con ácido clorhídrico o hidróxido sódico acuoso, y se trataron con varias cantidades de carbón Calgon CPG pulverizado. Se agitó cada mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente en un agitador mecánico, Se filtraron las muestras y en los filtrados se analizaron las concentraciones de HEGCI, PEG y SPP. En la Tabla 11 se proporcionan los valores en comparación con la concentración inicial de los componentes medidos. Los datos en la Tabla 11 demuestran que, a medida que aumenta el pH, aumentan las cantidades tanto de las especies de guanidinas iónicas como neutras y de SPP adsorbidas por el adsorbente de carbón.

15 TABLA 10

pH	Peso de carbón, gramos/20 ml.	HEGCI, ppm	PEG, ppm	SPP, ppm
13,9	0	646	168	123
13,9	0,05	370	58	80
13,9	0,1	98	23	18
13,9	0,15	54	18	18
13,9	0,2	0	17	7
13,9	0,25	0	0	3
1,9	0	675	169	116
1,9	0,05	---	---	85
1,9	0,1	512	92	53
1,9	0,15	96	21	22
1,9	0,2	71	17	16
1,9	0,25	31	4	4
1,9	0,3	0	0	2

Ejemplo 23

20 En los ejemplos siguientes se pulverizó un carbón reactivado de Chemviron (calidad F400) utilizando un criotriturador. Se trataron muestras de agua residual individuales (20 ml. cada una) compuestas por ácido cloroftálico (CIPA). Con varias cantidades de carbón a pH 4. Se agitó cada muestra durante 1,5 horas a temperatura ambiente en un agitador mecánico. Se filtraron las muestras y se analizó en los filtrados la concentración de CIPA. En la Tabla 12 se proporcionan los valores en comparación con la concentración inicial del componente medido.

25 TABLA 12

Peso de carbón, g/l	CIPA mg/l
0	1.007
0,5	863
1,5	565
2,5	373
5	60
7,5	13
10	0
12,5	0
15	0

Ejemplo 24

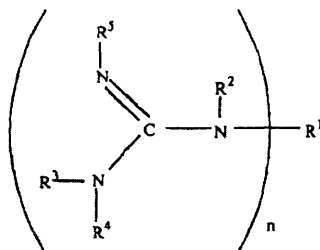
30 Una muestra de agua residual de 2,1 litros compuesta por 1.000 ppm de HEGCI total y PEG, 253 ppm de SSP, y

- 5 2.404 ppm totales de carbón orgánico se evaporó a sequedad por destilación para proporcionar 170 g de residuo y 1,8 litros de destilado. El análisis del destilado no presentó nada de HEGCl, PEG o SPP detectable. Se calentó una muestra de 70 g de residuo sólido en un horno estacionario bajo nitrógeno en circulación a un ritmo de calentamiento de 50°C por minuto a una temperatura de 600°C y se mantuvo a 600°C durante 6 horas. Los análisis demuestran que el residuo pesó 67,92 g y presentaba 100 ppm de carbón orgánico total con nada de HEGCl, PEG o SPP detectable.

REIVINDICACIONES

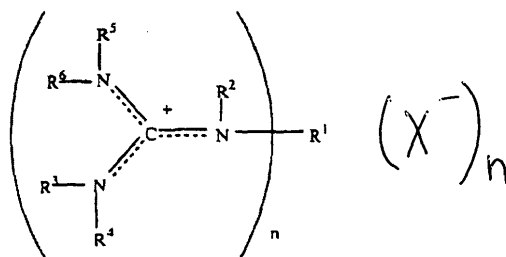
1. Procedimiento para eliminar un compuesto de guanidina neutro o iónico de un medio acuoso que comprende menos de 4% en peso de un haluro de metal alcalino, en el que el procedimiento se selecciona de entre el grupo
5 constituido por (a) adsorción en un adsorbente carbonoso y (b) adsorción en un adsorbente de arcilla.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de guanidina presenta la fórmula:



10 en la que cada R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es independientemente un radical alquilo primario y R^1 es un radical alquilo primario o bis(alquileo primario) o por lo menos una de las combinaciones R^1-R^2 o R^3-R^4 con el átomo de nitrógeno de conexión forma un radical heterocíclico; y el valor del parámetro n es 1 ó 2.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de guanidina presenta la fórmula:



20 en la que cada R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es independientemente un radical alquilo primario y R^1 un radical alquilo primario o bis(alquileo primario), o por lo menos uno de R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es hidrógeno, o por lo menos una de las combinaciones R^1-R^2 , R^3-R^4 o R^5-R^6 con el átomo de nitrógeno de conexión forma un radical heterocíclico; el resto X es un anión; y el valor del parámetro n es 1 ó 2.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que la concentración del compuesto de guanidina presente inicialmente en el medio acuoso está comprendido entre 0,5 partes por millón y 100.000 partes por millón.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el medio acuoso comprende un haluro de metal alcalino en una cantidad de entre 0,01% en peso y 4% en peso.

30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el haluro de metal alcalino se selecciona de entre el grupo constituido por cloruro sódico y cloruro potásico.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el adsorbente carbonoso es un carbón activado.

35 8. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el adsorbente es una arcilla seleccionado de entre el grupo constituido por caolinita, haloisita, dickita, nacrita, montmorillonita, nontronita, beidelita, hectorita, saponita, hidromicas, fengita, brammalita, glaucomita, celadonita, keniaíta, magadita, bentonita, estevensita, muscovita, saconita, vermiculita, volkonskoíta, laponita, mica, fluoromica, esmectita y mezclas que contienen por lo menos una de estas arcillas.

40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 8, en el que el compuesto de guanidina se selecciona de entre el grupo constituido por cloruro de hexaetilguanidinio, pentaetilguanidina y mezclas de los mismos.

45 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente carbonoso se selecciona de entre el grupo constituido por carbón activado y un adsorbente carbonoso procedente de la pirólisis de un polímero resinoso sintético.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del compuesto de

guanidina presente inicialmente en el medio acuoso está comprendida entre 1 parte por millón y 20.000 partes por millón, y en el que la concentración del compuesto de guanidina después de la eliminación es inferior a 20% de la concentración inicial.