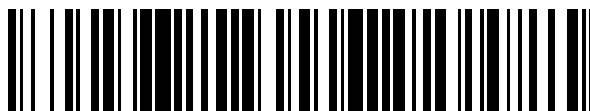


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 555**

51 Int. Cl.:  
**C01B 31/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04741261 .4**  
96 Fecha de presentación: **24.07.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1654196**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO.**

30 Prioridad:  
**11.08.2003 DE 10337100**  
**20.09.2003 DE 10343637**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.02.2012**

73 Titular/es:  
**BLÜCHER GMBH**  
**METTMANNER STRASSE 25**  
**40699 ERKRATH, DE**

72 Inventor/es:  
**DE RUITER, Ernest y**  
**METZ, Joachim**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

ES 2 373 555 T3

## DESCRIPCIÓN

## Producción de carbón activado

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbón activado, particularmente en forma granulada ("carbón granulado"), preferentemente en forma esférica ("carbón esférico"), así como a los productos de carbón activado producidos de este modo y a su uso para diferentes aplicaciones, particularmente para filtros o para materiales protectores, tales como, por ejemplo, trajes protectores.

El carbón activado es el adsorbente más usado debido a sus propiedades de adsorción bastante inespecíficas. Las restricciones legales, sin embargo, también la creciente consciencia de la responsabilidad con respecto al medio ambiente, conducen a una necesidad creciente de carbón activado.

El carbón activado se obtiene generalmente mediante coquización (denominada de forma sinónima también "carbonización" o "pirólisis") y activación posterior de compuestos que contienen carbono, prefiriéndose los compuestos de partida o reactantes que conducen a rendimientos económicamente razonables, ya que las pérdidas de peso debido a la escisión de componentes volátiles durante la coquización y debido a la combustión durante la activación son considerables. Para otros detalles de la producción de carbón activado se puede hacer referencia, por ejemplo, a H. v. Kienle y E. Bäder, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Enke Verlag Stuttgart, 1980.

Sin embargo, también la naturaleza del carbón activado generado –de poro fino o grueso, firme o quebradizo– depende del material de partida. Los materiales de partida habituales son, por ejemplo, cáscaras de coco, deshechos de madera, turba, hulla, breas, sin embargo, también plásticos particulares que desempeñan, entre otras cosas, un cierto papel durante la producción de tejidos de carbón activado.

El carbón activado se usa en diferentes formas: carbón en polvo, carbón esquistoso, carbón granulado, carbón conformado y desde finales de los años setenta también carbón activado con forma esférica ("carbón esférico"), además de esto también carbón activado con forma de fibra ("carbón fibroso", por ejemplo, en forma de tejidos). Particularmente el carbón activado con forma esférica tiene una serie de ventajas con respecto a otras formas de carbón activado, tales como carbón en polvo, esquistoso, granulado y similares, que hace que sea valioso o incluso imprescindible para determinadas aplicaciones: está suelto, es enormemente resistente a abrasión (sin polvo) y muy duro. Debido al elevado precio, sin embargo, su uso se limita esencialmente a trajes protectores y filtros de alta calidad para contaminantes en corrientes de aire.

El carbón granulado, particularmente el carbón esférico, está muy demandado debido a su forma especial, sin embargo, también debido a la resistencia a la abrasión extremadamente alta, por ejemplo, para ámbitos particulares de uso, tales como, por ejemplo, filtros de superficie para trajes protectores contra venenos químicos y filtros para bajas concentraciones de contaminantes en grandes cantidades de aire. De este modo, por ejemplo, durante la carga de espumas reticuladas de poliuretano de poro grande con carbón activado, por ejemplo, de acuerdo con el documento DE 38 13 563 A1, se puede usar solamente un carbón muy suelto cuando se deban revestir también las capas internas del material de espuma de forma óptima. Durante la fabricación de trajes protectores contra venenos químicos basándose, por ejemplo, en el documento DE 33 04 349 C3 puede usarse, por ejemplo, asimismo solamente un carbón altamente resistente a abrasión, y solamente el carbón esférico cumple este requisito.

El carbón esférico se produce actualmente todavía la mayoría de las veces mediante procedimientos de varias etapas y muy complejos. El procedimiento más conocido consiste en la producción de esferas a partir de brea de alquitrán de hulla y residuos adecuados de tipo asfalto de la petroquímica, que se oxidan –para que se conviertan en infusibles–, se coquizan y se activan. Por ejemplo, el carbón esférico puede producirse también en un procedimiento de varias etapas partiendo de bitúmenes. Estos procedimientos de varias etapas son muy costosos y el elevado precio asociado a los mismos de este carbón esférico impide muchas aplicaciones, en las que en realidad se debería preferir el carbón esférico debido a sus propiedades.

Como consecuencia se intentó del modo más diverso producir carbón esférico de alta calidad por otra vía:

Por el estado de la técnica se conoce la producción de carbón esférico mediante coquización y activación posterior de intercambiadores iónicos nuevos o usados, que contienen grupos de ácido sulfónico, o mediante coquización de precursores de intercambiadores iónicos en presencia de ácido sulfúrico y activación posterior, teniendo los grupos de ácido sulfónico o el ácido sulfúrico la función de un reticulador, siendo los rendimientos –independientemente de si se parte de resinas de intercambio catiónico terminadas o de precursores de intercambiadores iónicos no sulfonados– aproximadamente del 30 al 50% con respecto al material de partida orgánico o polimérico. Tales procedimientos están descritos, por ejemplo, en el documento DE 43 28 219 A1 y en el documento DE 43 04 026 A1 así como en el documento DE 196 00 237 A1 incluyendo la solicitud adicional alemana DE 196 25 069 A1. Sin embargo, en estos procedimientos son desventajosas y problemáticas particularmente las grandes cantidades de dióxido de azufre liberado –por kilogramo de producto final aproximadamente 1 kg de SO<sub>2</sub>– así como los problemas de corrosión asociados, entre otros, a ello en los aparatos de producción. Con el uso de resinas de intercambio iónico usadas, particularmente resinas de intercambio catiónico usadas, como materiales de partida existe además el problema de que las mismas –a pesar de un lavado con ácido– están contaminadas con cationes, que

después se acumulan en el producto final, de tal manera que, como consecuencia, la producción de mayores cantidades de carbón esférico con calidad constante es muy difícil. Con el uso de precursores de intercambio iónico —es decir, esferas poliméricas sin grupos de intercambio (grupos de ácido sulfónico)— se requieren además grandes cantidades de ácido sulfúrico y/o ácido sulfúrico fumante para la reticulación durante la coquización.

En el documento WO 98/07655 A1 se describe un procedimiento para la producción de esferas de carbón activado, en el que en primer lugar una mezcla, que comprende un residuo de destilación procedente de la preparación de diisocianato, un coadyuvante de procesamiento que contiene carbono y eventualmente uno o varios aditivos adicionales, se procesa hasta dar esferas sueltas y a continuación, las esferas obtenidas de este modo se coquizan y después se activan. También en este procedimiento se liberan durante la coquización por pulsos grandes cantidades de productos de descomposición, lo que está asociado a los problemas que se han mencionado anteriormente.

El documento WO 01/83368 A1 describe un procedimiento para la producción de carbón activado con forma esférica mediante coquización y activación de esferas poliméricas basadas en estireno y divinilbenceno, que contienen grupos químicos, que durante su descomposición térmica conducen a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente grupos de ácido sulfónico, coquizándose previamente las esferas poliméricas en primer lugar de forma continua y coquizándose posteriormente a continuación de forma discontinua y activándose. La realización en dos etapas de la coquización como coquización previa y posterior no siempre se puede realizar, con frecuencia debido a circunstancias de los aparatos.

El problema en el que se basa la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento que posibilite una producción eficaz de carbón activado, particularmente en forma granulada o esférica. A este respecto, el procedimiento debe posibilitar una producción de carbón activado menos compleja, particularmente menos cara en la medida de lo posible.

La solicitante ha hallado ahora sorprendentemente que el problema en el que se basa la presente invención se puede resolver llevándose a cabo, durante la producción de carbón activado con forma granulada, particularmente con forma esférica, partiendo de polímeros que contienen carbono adecuados (por ejemplo, polímeros orgánicos) como material de partida, que se pueden hacer reaccionar mediante coquización al menos considerablemente hasta dar carbono, la etapa del procedimiento de la coquización moviendo el material de partida de forma continua a través de un dispositivo de coquización que comprende varias zonas de temperatura (zonas de reacción) o un gradiente de temperaturas, de tal forma que se lleve a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida hasta dar carbono (elemental).

Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

El principio básico de la presente invención, por tanto, consiste en realizar todo el procedimiento de coquización con sus diferentes etapas o secciones de procedimiento a realizar a distintas temperaturas en solamente un único dispositivo, que con este fin debe presentar de acuerdo con la propuesta varias zonas de temperatura o un gradiente de temperaturas. De este modo se puede realizar el procedimiento de coquización de forma continua, es decir, sin interrupción, particularmente sin un cambio de aparatos, lo que posibilita una simplificación y aumento de la eficacia considerables durante la realización del procedimiento, asociado a ahorros económicos.

Las zonas de temperatura o el gradiente de temperaturas por un lado y por otro lado la velocidad con la que se mueve el material de partida a través del dispositivo de coquización se tienen que seleccionar de tal forma, particularmente ajustar entre sí de tal forma, que se lleve a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida carbonizable hasta dar carbono. Mediante la disposición y selección de la naturaleza de las zonas de temperatura o del gradiente de temperaturas junto con la velocidad con la que se mueve el material de partida a través del dispositivo de coquización se puede controlar o influir de forma dirigida en el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención.

Generalmente, el acarreo del material de partida de acuerdo con la presente invención se realiza de tal forma que el material de partida se mueve de forma continua mediante un equipo de transporte o acarreo, particularmente una cinta transportadora o acarreadora movida, a través de las zonas de temperatura y/o el gradiente de temperaturas del dispositivo de coquización, de tal forma que se lleva a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida hasta dar carbono. A este respecto, la velocidad de la cinta acarreadora tiene que adaptarse al perfil de temperatura de las zonas de temperatura o del gradiente de temperaturas y/o viceversa.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se ha generalizado como dispositivo de coquización, por ejemplo, un horno tubular que trabaja de forma continua o un horno tubular giratorio que trabaja de forma continua; en este caso, el producto de carga, es decir, el material de partida carbonizable, se puede acarrear o transportar mediante un equipo adecuado de transporte o acarreo a través del horno tubular o a través del horno tubular giratorio, por ejemplo, mediante cuerpos de avance adecuados, tales como, por ejemplo, un tornillo sin fin de acarreo. Del mismo modo es posible prever el transporte o el acarreo del producto de carga mediante una inclinación correspondiente del horno tubular o del horno tubular giratorio. Del mismo modo es posible prever una

combinación de las medidas que se han mencionado anteriormente para el transporte o para el acarreo del producto de carga a través del horno tubular o a través del horno tubular giratorio.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención como dispositivo de coquización se ha generalizado particularmente un denominado horno de solera sin fin, particularmente un denominado horno de solera sin fin de oxidación. Tales sistemas se comercializan por numerosas empresas, por ejemplo, por la empresa Sarnes Ingenieure, Ostfildern, Alemania, y comprenden generalmente una unidad combinada de cinta transportadora/acarreadora por un lado y dispositivo de horno/calefactor por otro lado, pudiéndose transportar o acarrear el material a tratar en el horno o en el equipo calefactor mediante la cinta transportadora/acarreadora a través del interior del horno o del equipo calefactor.

- 10 Como materiales de partida para la producción de acuerdo con la invención de carbón activado son adecuados polímeros coquizables o carbonizables, es decir, polímeros que contiene carbono, que mediante pirólisis o coquización se pueden hacer reaccionar al menos considerablemente hasta dar carbono elemental.

La forma o configuración del material de partida polimérico generalmente se mantiene durante la coquización al menos considerablemente o en gran medida (apareciendo sin embargo debido a la coquización y eventualmente posterior activación una reducción del tamaño de partícula o del diámetro de partícula). Como consecuencia, para la producción de carbón activado en forma granulada, particularmente en forma esférica, también se tiene que partir de gránulos o esferas poliméricas, es decir, polímeros en forma granulada o esférica o aproximadamente en forma granulada o esférica (generalmente, los gránulos o esferas poliméricas usadas de acuerdo con la invención poseen diámetros de hasta aproximadamente 2 mm, particularmente de hasta aproximadamente 1,5 mm o menos). También el tamaño de partícula del carbón granulado o esférico obtenido depende del tamaño de los gránulos o esferas en el material de partida. Los productos de partida disponibles en el mercado conducen generalmente a gránulos o esferas de carbón activado de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 2,0 mm de diámetro, particularmente de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 1,0 mm, preferentemente de aproximadamente 0,3 mm a aproximadamente 0,8 mm, con valores medios de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 0,6 mm.

25 El material de partida polimérico puede estar presente, por ejemplo, en forma porosa, particularmente macroporosa y/o en forma de gel. En el caso de materiales de partida en forma de gel se usan preferentemente partículas poliméricas microporosas. Se prefieren materiales de partida con forma de gel macroporosos o microporosos. Debido al hecho de que la forma o configuración del material de partida polimérico generalmente se mantiene durante la coquización al menos considerablemente o en gran medida, se pueden controlar o influir en las propiedades, particularmente la morfología (por ejemplo, porosidad) de los productos coquizados mediante la selección dirigida del material de partida. De este modo, por ejemplo, la porosidad del material de partida también determina la porosidad de los productos coquizados.

Como materiales de partida se pueden usar, por ejemplo, gránulos o esferas poliméricas orgánicas, que poseen un armazón polimérico compuesto esencialmente de poliestireno, pudiendo estar unidas o reticuladas por zonas las cadenas de poliestireno mediante un componente con al menos dos grupos vinilo por molécula, particularmente divinilbenceno, y pudiendo contener el armazón polimérico grupos químicos funcionales, que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente grupos de ácido sulfónico. Particularmente se trata en el caso del material de partida usado para la producción de acuerdo con la invención del carbón activado con forma de gránulo o esfera de gránulos o esferas poliméricas orgánicas basadas en poliestireno reticulado con divinilbenceno, que contienen grupos químicos funcionales, particularmente grupos ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones; a este respecto, el contenido de divinilbenceno con respecto a las esferas poliméricas puede ascender hasta aproximadamente el 20% en peso, particularmente hasta aproximadamente el 15% en peso, preferentemente hasta aproximadamente el 10% en peso. En lugar de divinilbenceno, sin embargo, para la reticulación del poliestireno puede usarse también un compuesto orgánico, particularmente aromático, comparable, adecuado para la reticulación de poliestireno con al menos dos grupos reticulantes, particularmente grupos vinilo, por molécula.

La proporción en peso de polímeros a grupos químicos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente la proporción en peso de polímeros a grupos de ácido sulfónico a este respecto puede variar en amplios intervalos; preferentemente se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1, en particular de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1. A pesar de esto es posible apartarse de los valores que se han mencionado.

De acuerdo con una primera forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, una posibilidad consiste en que los grupos químicos que conducen a reticulaciones, particularmente los grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, ya estén presentes en el material de partida.

Son ejemplos no limitantes de materiales de partida poliméricos, en los que los grupos funcionales químicos que conducen durante la coquización o pirólisis a reticulaciones, particularmente grupos de ácido sulfónico, ya están presentes en el propio material de partida, las resinas de intercambio iónico, particularmente resinas de intercambio catiónico muy ácidas, tales como resinas de intercambio catiónico con grupos de ácido sulfónico. A este respecto

puede tratarse de resinas de intercambio iónico no usadas o también de usadas. En el caso de intercambiadores catiónicos usados, los mismos pueden estar contaminados con iones metálicos que están presentes después en el producto final como impregnación metálica catalítica. Para el caso en el que se parta de intercambiadores iónicos usados o consumidos, la presente invención se refiere del mismo modo a un procedimiento para el deshecho de intercambiadores iónicos usados o consumidos. De hecho, con el procedimiento de acuerdo con la invención, los intercambiadores iónicos usados a desechar se pueden hacer reaccionar hasta dar un producto útil –carbón activado– que contribuye a la protección medioambiental debido a su propiedad de adsorber venenos ambientales.

Un ejemplo adicional de materiales de partida poliméricos, en los que los grupos funcionales químicos que conducen durante la coquización o pirólisis a reticulaciones, particularmente grupos de ácido sulfónico, ya están presentes en el propio material de partida, son catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo, catalizadores para la síntesis de bisfenol o para la síntesis de MTBE (MTBE = metil-*terc*-butiléter), preferentemente catalizadores orgánicos que contienen grupos de ácido sulfónico. Se prefieren particularmente catalizadores orgánicos ácidos del tipo que se ha descrito anteriormente, que pueden ser porosos y/o tener forma de gel. La solicitante, de hecho, ha observado sorprendentemente que, por ejemplo, los catalizadores orgánicos ácidos que se producen durante la síntesis de MTBE o bisfenol, que se han hecho inactivos, son un buen material de partida para la producción de carbón granulado o esférico. El material de catalizador con forma de gránulo o esfera procedente del reactor para la síntesis de bisfenol o MTBE, del modo de acuerdo con la invención, puede coquizarse después –eventualmente después del lavado y secado– y eventualmente activarse. El fenol todavía adherido en el caso de catalizadores de la síntesis de bisfenol se destruye durante la coquización o pirólisis o/y se quema en la coquización posterior. Los rendimientos de gránulos o esferas de carbón activado en el caso de los catalizadores orgánicos son similares a los intercambiadores catiónicos. A diferencia de los intercambiadores iónicos usados, sin embargo, en los catalizadores orgánicos usados no se tiene que tener en cuenta ninguna acumulación de cationes en el carbón. Por tanto, de acuerdo con la invención, como materiales de partida se pueden usar sin más los catalizadores orgánicos ácidos consumidos o agotados, que se producen como deshecho, de la síntesis de MTBE o de la síntesis de bisfenol de fenol y acetona y se pueden desechar de este modo. Para el caso en el que se parta de catalizadores orgánicos poliméricos ácidos consumidos o que se han hecho inactivos basados en estireno y divinilbenceno, particularmente de la síntesis de MTBE o bisfenol, la presente invención se refiere del mismo modo a un procedimiento para el deshecho de catalizadores consumidos o que se han hecho inertes. Con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden hacer reaccionar los residuos a desechar hasta dar un producto útil –carbón activado–, que debido a su propiedad de adsorber venenos ambientales contribuye a la protección medioambiental.

Incluso cuando los grupos químicos que conducen a reticulaciones, particularmente grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico ya están presentes en el material de partida, puede ser ventajoso poner en contacto el material de partida, particularmente las resinas de intercambio iónico o los catalizadores orgánicos ácidos antes y/o durante la coquización con un agente de sulfonación, preferentemente  $\text{SO}_3$ , preferentemente en forma de ácido sulfúrico y/o ácido sulfúrico fumante, particularmente en una cantidad de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30% en peso de  $\text{SO}_3$ , particularmente del 5% en peso a aproximadamente el 25% en peso de  $\text{SO}_3$ , con respecto al peso seco del material de partida; esto aumenta la cantidad de los radicales libres formados durante la coquización todavía adicionalmente y conduce a reticulaciones multiplicadas en los polímeros, de tal forma que se producen finalmente productos finales más estables o más compactos, particularmente más resistentes a abrasión en forma de gránulos de carbón o esferas de carbón y particularmente también aumenta el rendimiento de carbón activado. Además de un aumento del rendimiento de producto final o carbón activado, de este modo se pueden acortar claramente también los tiempos para la coquización. De hecho, tal como ha observado la solicitante, los rendimientos de carbón activado se pueden aumentar con contenido de ácido o contenido de grupos de ácido sulfónico creciente del material de partida. Por ejemplo, de este modo se pueden mezclar materiales de partida, particularmente intercambiadores iónicos o catalizadores, con un menor contenido de ácido para la mejora del rendimiento con algo de ácido sulfúrico fumante y/o ácido sulfúrico. Normalmente son suficientes, por ejemplo, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30% en peso de  $\text{SO}_3$  unido o libre con respecto a la fracción polimérica en el material de partida. La inclusión de grupos adicionales de ácido sulfónico mediante sulfonación puede realizarse como etapa independiente del procedimiento en el exterior del dispositivo de coquización (y, de hecho, de forma continua o discontinua) o, sin embargo, ventajosamente en el propio dispositivo de coquización, tal como se describe todavía a continuación con detalle. Esto ofrece la ventaja decisiva de que no solamente se puede realizar todo el procedimiento de coquización dentro de un dispositivo de forma continua, sino que también puede desarrollarse la sulfonación adicional como una etapa del procedimiento previa a la coquización en el mismo dispositivo.

De acuerdo con una forma de realización alternativa adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, los grupos químicos, que durante su descomposición térmica conducen a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, se introducen solamente antes y/o durante la coquización en el material de partida. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante sulfonación del material de partida polimérico, preferentemente mediante adición de un agente de sulfonación, particularmente  $\text{SO}_3$ , de forma preferente en forma de ácido sulfúrico fumante y/o ácido sulfúrico, de forma particularmente preferente en forma de ácido sulfúrico fumante mezclado con ácido sulfúrico. En este caso, el material de partida no sulfonado se pone en contacto con el agente de sulfonación que se ha mencionado anteriormente, por ejemplo, mediante mezcla de los gránulos o esferas poliméricas con el agente de sulfonación, particularmente ácido sulfúrico fumante y/o ácido

sulfúrico, teniéndose que tener en cuenta que el material de partida polimérico debe ponerse en contacto o mezclar lo más homogénea y completamente posible con el agente de sulfonación sin que permanezcan "puntos/zonas secas" (es decir, puntos/zonas no humectados) en el material de partida. Esto se puede garantizar usando un exceso de agente de sulfonación, de tal forma que se produce una "mezcla en húmedo" a modo de una papilla homogénea, que conduce después con temperaturas elevadas finalmente a la sulfonación del material de partida. Sin embargo, es particularmente preferente que el material de partida polimérico no sulfonado (particularmente un material de partida en forma de gránulos o esferas poliméricas, preferentemente basado en poliestireno reticulado con divinilbenceno) antes de la introducción en el dispositivo de coquización se haya puesto en contacto con el agente de sulfonación de tal forma, que esté garantizada una humectación al menos considerablemente completa del material de partida polimérico o de los gránulos o esferas poliméricas con el agente de sulfonación; esto tiene lugar ventajosamente poniéndose en contacto el material de partida polimérico no sulfonado con el agente de sulfonación en un equipo de mezcla adecuado con mezclado o entremezclado intensivo, preferentemente de tal forma que se realice una humectación al menos considerablemente completa del material de partida polimérico, preferentemente en una extrusora de doble tornillo sin fin, en la que el material de partida polimérico a sulfonar y el agente de sulfonación se puedan suministrar en forma adecuada (por ejemplo, mediante canales de suministro separados); esta forma de realización particular tiene la ventaja de que se consigue una humectación homogénea, uniforme y esencialmente completa del material de partida polimérico con el agente de sulfonación y, por otro lado – debido al entremezclado intensivo– se pueden ajustar proporciones de ingredientes adecuadas, particularmente cantidades relativamente reducidas de agente de sulfonación, es decir, no se tiene que trabajar con un (gran) exceso de agente de sulfonación; por lo demás, la forma de realización particular que se ha mencionado anteriormente, que usa un equipo de mezcla que posibilita o garantiza un entremezclado intensivo del agente de sulfonación con el material de partida polimérico a sulfonar, posibilita tiempos de permanencia relativamente cortos, lo que es adecuado con respecto al desarrollo del procedimiento, ya que se pueden conseguir grandes rendimientos. Preferentemente, la puesta en contacto del material de partida polimérico no sulfonado con el agente de sulfonación se realiza en un intervalo de temperaturas entre temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) y temperaturas por debajo del punto de fusión o intervalo de fusión del material de partida polimérico, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 a 150 °C, preferentemente a temperatura ambiente. Como agente de sulfonación son adecuados, particularmente ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante y mezclas de ácido sulfúrico/ácido sulfúrico fumante; como ácido sulfúrico se usa preferentemente ácido sulfúrico concentrado, preferentemente ácido sulfúrico del 90% al 100%, de forma particularmente preferente en mezcla con ácido sulfúrico fumante (el ácido sulfúrico fumante es una forma particular del ácido sulfúrico concentrado, que contiene cantidades cambiantes de trióxido de azufre SO<sub>3</sub>, por ejemplo, el ácido sulfúrico fumante al 20% contiene trióxido de azufre al 20%). Generalmente se usa el agente de sulfonación (particularmente ácido sulfúrico concentrado y/o ácido sulfúrico fumante) con respecto al material de partida polimérico a sulfonar en proporciones de ingredientes con respecto al peso de agente de sulfonación/material de partida polimérico en el intervalo de 0,2:1 a 2:1, particularmente de 0,4:1 a 1,5:1. En la práctica, para la sulfonación del material de partida no sulfonado se han generalizado particularmente el ácido sulfúrico fumante, pudiendo ascender, por ejemplo, la proporción en peso de polímero/ácido sulfúrico fumante al 20% a aproximadamente 1:1 o más, o, sin embargo, mezclas de ácido sulfúrico fumante/ácido sulfúrico, pudiendo ascender, por ejemplo, la proporción en peso de polímero/ácido sulfúrico fumante al 20%/ácido sulfúrico aproximadamente a 1:1:0,5.

La propia sulfonación puede realizarse a este respecto como etapa independiente del procedimiento en el exterior del dispositivo de coquización (y, de hecho, de forma continua o discontinua) o, sin embargo, ventajosamente en el propio dispositivo de coquización, tal como se describe todavía con detalle a continuación. La posibilidad que se ha mencionado en último lugar ofrece la ventaja decisiva de realizar no solamente todo el procedimiento de coquización en el interior de un dispositivo y de forma continua, sino –en el caso de productos de partida no sulfonados o productos de partida con reducidos contenidos de grupos de ácido sulfónico– también prever la sulfonación como una etapa del procedimiento previa a la coquización en el mismo dispositivo.

Esta segunda forma de realización, en la que se usan materiales de partida en los que los grupos químicos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones (tales como, por ejemplo, grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico), se tienen que introducir mediante mezcla todavía antes y/o durante la coquización en el material de partida, ofrece con respecto a la primera forma de realización la ventaja de que se usan materiales más económicos.

Son ejemplos de materiales de partida adecuados de acuerdo con la invención de acuerdo con la segunda forma de realización, en los que los grupos químicos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones (tales como, por ejemplo, grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico) se introducen mediante mezcla solamente antes y/o durante la coquización en el material de partida, por ejemplo, gránulos poliméricos, particularmente esferas poliméricas, basadas en estireno y divinilbenceno, de este modo, por ejemplo, precursores de resinas de intercambio iónico, tal como se han descrito anteriormente. Los precursores de intercambiadores iónicos pueden tener, en principio, forma de gel o ser macroporosas. Los últimos son considerablemente caros, principalmente debido a su considerablemente mayor contenido de divinilbenceno. Sus numerosos mesoporos se mantienen completamente durante la reacción hasta dar carbón activado, lo que es razonable para algunas aplicaciones. Por el contrario, los tipos de gel conducen a carbones extremadamente microporosos: el volumen de poro puede estar presente en hasta del 90 al 95% como microporos. Los tipos de gel

contienen con frecuencia aproximadamente del 2 a aproximadamente el 8% de divinilbenceno. Sin embargo, también los tipos solamente débilmente reticulados con un menor contenido de divinilbenceno (aproximadamente del 2 al 4% de divinilbenceno) superan el fuerte hinchamiento en el ácido, es decir, no explotan o no se rompen hasta dar semiesferas. Se ha demostrado que también son muy adecuados los tipos con un contenido muy bajo de divinilbenceno de acuerdo con la invención. Mucho más importante es la sulfonación, que tiene que ser tan completa como sea posible, debido a que durante la descomposición de los grupos de ácido sulfónico se producen los radicales libres que conducen a las reticulaciones responsables del rendimiento. Mientras que partiendo de intercambiadores catiónicos se pueden usar tipos tanto macroporosos como de gel y la selección es más bien una cuestión de la rentabilidad, sin embargo, se prefieren tipos de gel cuando se usan precursores de intercambiadores iónicos (= polímeros puros). El motivo es el siguiente: los precursores macroporosos alojan en sus poros grandes – de forma similar a un papel secante– mucho ácido o ácido sulfúrico fumante, de tal manera que la mezcla de polímero y ácido es seca o arenosa y apenas se consigue una distribución uniforme del ácido. Sin tener en cuenta esto, sin embargo, la coquización y activación de intercambiadores catiónicos conduce a productos comparables que si se partiera de precursores y ácido.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención están previstas de acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención en el dispositivo de coquización al menos las siguientes zonas de temperatura en la secuencia reproducida a continuación:

a) eventualmente al menos una primera zona de temperatura ("zona de sulfonación"), en la que para el caso en el que el material de partida no contenga ningún grupo que conduzca durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente ningún grupo fuertemente ácido, tal como grupos de ácido sulfónico o, sin embargo, tales grupos se deban introducir todavía adicionalmente en el material de partida, estos grupos se introducen en el material de partida, particularmente mediante sulfonación;

b) al menos una segunda zona de temperatura (también denominada "zona de coquización previa" o "zona de gases ácidos") que sigue a la primera zona de temperatura, preferentemente con una mayor temperatura media que la de la primera zona de temperatura, escindiéndose en la segunda zona de temperatura los grupos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente a grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, del material de partida, de tal forma que se produce un uso de la coquización y/o una descomposición térmica del material de partida preferentemente con reticulación de los polímeros y/o formación de carbono;

c) al menos una tercera zona de temperatura ("zona de coquización posterior") que sigue a la segunda zona de temperatura, preferentemente con una mayor temperatura media que la de la segunda zona de temperatura, realizándose en la tercera zona de temperatura una coquización posterior del material de partida procedente de la segunda zona de temperatura, de tal forma que se lleva a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida hasta dar carbono.

Por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece la ventaja decisiva de que todo el procedimiento de coquización o carbonización, es decir, tanto coquización previa como coquización posterior y eventualmente de forma adicional también la sulfonación, se pueden realizar de forma continua en un único dispositivo o aparato.

Tal como se ha descrito anteriormente, en una primera zona de temperatura a) para el caso, en el que el material de partida no contenga ningún grupo que conduzca durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente ningún grupo fuertemente ácido, tal como grupos de ácido sulfónico o, sin embargo, tales grupos se deban introducir todavía adicionalmente en el material de partida, la introducción de estos grupos en el material de partida se puede realizar particularmente mediante sulfonación. Por este motivo, esta zona también se denomina "zona de sulfonación". La sulfonación se realiza de forma en sí conocida, tal como se ha descrito anteriormente. Generalmente se hace funcionar con este fin la primera zona de temperatura con temperaturas de 50 a 200 °C, particularmente de 75 a 175 °C, preferentemente de 100 a 150 °C. Sin embargo, esta zona de temperatura es facultativa y puede omitirse cuando se usa, por ejemplo, material de partida con un contenido suficiente de grupos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente material de partida sulfonado (por ejemplo, intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos con grupos de ácido sulfónico) o, sin embargo, la sulfonación se realiza de forma separada en una etapa previa. Ventajosamente, para el caso en el que se parta de un material de partida polimérico no sulfonado, el mismo antes de la introducción en la zona de sulfonación se pone en contacto con el agente de sulfonación, preferentemente de tal forma que esté garantizada una humectación al menos considerablemente completa del material de partida polimérico o de los granos o esferas poliméricas con el agente de sulfonación; para otros detalles con respecto a esto se puede hacer referencia a las anteriores explicaciones.

En las dos zonas de temperatura b) y c) sucesivas entre sí se realiza entonces la coquización del material de partida sulfonado y, de hecho, en dos etapas, de hecho, coquización previa b) (segunda zona de temperatura o "zona de coquización previa") y coquización posterior c) (tercera zona de temperatura o "zona de coquización posterior"). Ya que durante la coquización previa b) en la segunda zona de temperatura mediante la descomposición dirigida del material de partida se liberan gases ácidos (principalmente SO<sub>2</sub>, además de esto también cantidades pequeñas de SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y eventualmente también otros gases ácidos), esta zona también se denomina "zona de gases ácidos". En la tercera zona de temperatura o zona de coquización posterior c), por el contrario, ya no se liberan gases ácidos, sino sobre todo óxidos de carbono, tales como monóxido de carbono y dióxido de carbono, hidrocarburos, hidrógeno

y agua.

Las temperaturas a las que se pueden hacer funcionar la segunda y la tercera zona de temperatura b) y c) pueden variar en amplios intervalos. Por ejemplo, la segunda zona de temperatura b) puede hacerse funcionar a temperaturas de 100 a 500 °C, particularmente de 150 a 450 °C. La tercera zona de temperatura c) puede hacerse funcionar, por ejemplo, a temperaturas por encima de 400 °C, particularmente por encima de 450 °C a 500 °C, por ejemplo, temperaturas de 400 a 1.200 °C, particularmente de 450 a 1.000 °C, preferentemente de 500 °C a 900 °C, de forma particularmente preferente de 550 a 850 °C.

Durante la coquización –denominada de forma sinónima también "carbonización" o "pirólisis" y en el caso de la presente invención compuesta de coquización previa b) (segunda zona de temperatura y coquización posterior) (tercera zona de temperatura)– se realiza la transformación del material de partida que contiene carbono hasta dar carbono, es decir, en otras palabras se carbonifica o carboniza el material de partida. Durante la coquización se destruyen –con escisión de constituyentes volátiles, tales como particularmente SO<sub>2</sub>– los grupos químicos funcionales, particularmente grupos de ácido sulfónico y se forman radicales libres que llevan a cabo una reticulación fuerte, sin la que no habría ningún residuo de pirólisis (= carbono). Generalmente se realiza la pirólisis o coquización en atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno) o en todo caso atmósfera ligeramente oxidante. Del mismo modo puede ser ventajoso añadir durante la coquización, particularmente a mayores temperaturas (por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 500 °C a 650 °C) a la atmósfera inerte una menor cantidad de oxígeno, particularmente en forma de aire (por ejemplo, del 1 al 5%) para llevar a cabo una oxidación del armazón polimérico carbonizado y simplificar de este modo la activación.

Ventajosamente, las zonas de temperatura individuales se pueden controlar de forma separada o independiente entre sí. A las zonas de temperaturas individuales pueden estar asignados respectivamente equipos de extracción, pudiendo ser ventajoso asignar a las zonas de temperatura individuales equipos de extracción separados o independientes, de tal forma que se pueda realizar una separación o una recogida separada de los gases de proceso procedentes de las distintas zonas de temperatura (por ejemplo, recogida separada de los gases ácidos de proceso). De este modo se puede separar, por ejemplo, la fase ácida o corrosiva (coquización previa, unida a expulsión de SO<sub>2</sub>) de la fase de temperatura alta (coquización posterior). De hecho, la solicitante ha observado que el material de partida coquizado previamente con un aumento adicional de la temperatura ya no libera sustancias ácidas o corrosivas.

Del mismo modo puede ser ventajoso prever en el dispositivo de coquización al menos una esclusa, particularmente entre zonas de temperatura individuales, sucesivas entre sí y/o dentro de zonas de temperatura individuales, preferentemente al menos entre la segunda y tercera zona de temperatura, de tal forma que no se realiza al menos considerablemente ningún entremezclado de gases de proceso procedentes de distintas zonas de temperatura, entre las que está dispuesta al menos una esclusa; de este modo se puede impedir que, por ejemplo, los gases ácidos de proceso (sobre todo SO<sub>2</sub>) procedentes de la segunda zona de temperatura no se entremezclen con los demás gases de proceso, sino que se puedan recoger de forma independiente, eventualmente seguido de un deshecho o una regeneración con reciclado posterior. De este modo, por ejemplo, el SO<sub>2</sub> expulsado de forma continua particularmente durante la coquización previa se puede regenerar, particularmente mediante una oxidación catalítica se puede hacer reaccionar hasta dar SO<sub>3</sub> y adicionalmente hasta dar ácido sulfúrico y/o ácido sulfúrico fumante. La presencia de una o varias esclusas posibilita del mismo modo una adición dirigida de gas a zonas de temperatura individuales (por ejemplo, adición de menores cantidades de oxígeno) o el mantenimiento de una composición de gas determinada en determinadas zonas de temperatura o reacción o partes de zonas de temperatura o reacción (por ejemplo, atmósfera inerte en partes de la zona de coquización previa y atmósfera ligeramente oxidante en partes de la zona de coquización posterior).

Es ventajoso y recomendable con respecto a la realización del procedimiento prever entre las zonas de temperatura individuales, sin embargo, también en el interior de una zona de temperatura individual, transiciones continuas de temperaturas y evitar grandes diferencias de temperatura ("saltos de temperatura"). De este modo se pueden obtener productos cualitativamente particularmente buenos, ya que se impide particularmente un estallido o ruptura de los material de partida, tal como puede producirse con grandes saltos de temperatura. Por tanto, es del mismo modo ventajoso y recomendable con respecto a la realización del procedimiento prever también en el interior de una zona de temperatura o reacción individual un gradiente de temperaturas, preferentemente de tal forma que la transición a la siguiente zona de temperatura o reacción sea al menos considerablemente continua, es decir, no brusca.

El control del procedimiento se puede controlar de forma dirigida mediante ajuste del perfil de temperatura en las zonas de temperatura individuales y/o del perfil de temperatura del gradiente de temperaturas y/o mediante ajuste de la velocidad con la que se mueve el material de partida a través de las zonas de temperatura y/o el gradiente de temperaturas del dispositivo de coquización.

El tiempo de permanencia total del material de partida en el dispositivo de coquización no es crítico y puede variar en amplios intervalos. Generalmente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 5 horas, particularmente de 0,25 a 4 horas, preferentemente de 0,5 a 3 horas.



A la coquización sigue generalmente una activación del material coquizado. Ésta se realiza generalmente en condiciones en sí conocidas. El principio básico de la activación consiste en descomponer una parte del carbono generado durante la coquización de forma selectiva y dirigida en condiciones adecuadas. De este modo se generan numerosos poros, hendiduras y grietas y la superficie con respecto a la unidad de masa aumenta considerablemente. Durante la activación se realiza por tanto una combustión dirigida del carbón. Ya que durante la activación se descompone carbono, durante este procedimiento se produce una pérdida de sustancia en parte considerable, que en condiciones óptimas es equivalente a un aumento de la porosidad y ampliación de la superficie interna (volumen de poro). Por tanto, la activación se realiza en condiciones oxidantes selectivas o controladas. Los gases de activación habituales son generalmente oxígeno, particularmente en forma de aire, vapor de agua y/o dióxido de carbono así como mezclas de estos gases de activación. Ya que con el oxígeno existe el riesgo de que la acción no se realice de forma solamente selectiva, sino en toda la superficie –por lo que el carbón se somete más o menos intensamente a combustión– se da preferencia al vapor de agua y al dióxido de carbono. Se prefiere muy particularmente el vapor de agua, eventualmente mezclado con un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno). Para conseguir una velocidad de reacción técnicamente suficientemente elevada, la activación se realiza generalmente a temperaturas de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1.200 °C, particularmente de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.110 °C, preferentemente de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 1.000 °C, de forma particularmente preferente de aproximadamente 900 °C a aproximadamente 975 °C. La duración de la activación puede variar a este respecto en amplios intervalos y ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 horas, particularmente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 horas, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,5 horas.

De acuerdo con la invención, la activación puede realizarse particularmente con una mezcla de vapor de agua y nitrógeno, particularmente a temperaturas de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 960 °C, preferentemente de aproximadamente 910 °C a aproximadamente 930 °C. Los tiempos de permanencia pueden ser a este respecto de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas, particularmente de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 15 horas, preferentemente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 10 horas.

La activación puede realizarse en principio del mismo modo en el dispositivo de coquización. Sin embargo, generalmente se realiza la activación en un dispositivo independiente, particularmente de forma separada en el espacio y el tiempo de la coquización.

La única figura muestra esquemáticamente un desarrollo típico del procedimiento de acuerdo con la invención según una forma de realización particular. En 1 se proporciona el material de partida 4a coquizable o carbonizable, por ejemplo, esferas poliméricas basadas en poliestireno reticulado con divinilbenceno, es decir, material de partida no sulfonado. El material de partida 4a no sulfonado se pone en contacto después con un agente de sulfonación adecuado, particularmente trióxido de azufre, preferentemente en forma de una mezcla de ácido sulfúrico fumante/ácido sulfúrico y a continuación se introduce en porciones en recipientes de reacción 5 previstos para ello, que se mueven mediante un equipo de transporte o acarreo 6 adecuado, particularmente una cinta transportadora o acarreadora movida, a través del dispositivo de coquización 2, particularmente un horno de solera sin fin, de forma continua en la dirección r. El dispositivo de coquización comprende, en el caso del ejemplo de realización representado en la figura, tres zonas de temperatura, que están separadas entre sí respectivamente mediante esclusas 7a, 7b, de tal forma que no se realiza al menos considerablemente ningún entremezclado de gases de proceso procedentes de distintas zonas de temperatura, entre las que está dispuesta una esclusa 7a, 7b, particularmente los gases de proceso ácidos procedentes de la segunda zona de temperatura no se entremezclan con los demás gases del proceso y se pueden recoger de forma independiente. El material de partida 4b que se ha puesto en contacto con el agente de sulfonación en primer lugar se sulfona en la primera zona de temperatura del dispositivo de coquización 2 y a continuación se introduce en una segunda zona de temperatura para la coquización previa, en cuyo marco se escinden los grupos de ácido sulfónico del material de partida, de tal forma que se produce un comienzo de la coquización con reticulación de los radicales formados. Finalmente se transporta material 4c coquizado previamente de este modo mediante el equipo de transporte o acarreo 6 a una tercera zona de temperatura, donde se realiza finalmente una coquización posterior hasta dar el producto carbonizado 4d. Éste puede suministrarse a continuación todavía a una activación 3, de tal forma que se obtiene carbón activado carbonizado y activado en forma de esfera.

Otro objeto de la presente invención también son los productos producidos o producibles según el procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, carbón activado en forma de gránulo o esfera. Debido a la realización continua del procedimiento, en el que los polímeros de partida se someten de forma continua, es decir, sin interrupción, particularmente sin enfriamiento de los productos intermedios coquizados previamente, a una coquización, se obtiene carbón activado con propiedades mejoradas, particularmente con propiedades mejoradas tanto mecánicas como de adsorción. De hecho, la solicitante ha descubierto que una realización discontinua del procedimiento durante la coquización con separación entre coquización previa y coquización posterior, tal como es habitual en el estado de la técnica, particularmente con aislamiento de los productos coquizados previamente con enfriamiento intermedio, es contraproducente con respecto a los productos finales. Sin embargo, precisamente esto se evita en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el tamaño de partícula del carbón granulado o esférico obtenido depende del material de partida. Los productos de partida disponibles en el mercado conducen generalmente a

gránulos o esferas de carbón activado con diámetros de hasta aproximadamente 2 mm, particularmente de hasta aproximadamente 1,5 mm o menos, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 1,0 mm, particularmente de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 0,8 mm de diámetro, con valores medios alrededor de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 0,5 mm. Durante la coquización y activación se mantiene la forma esférica de los materiales de partida. Es decir, mediante la forma de los materiales de partida se puede controlar y determinar de forma dirigida el tamaño de partícula del producto final, lo que representa una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la invención. El diámetro de los gránulos o esferas de carbón activado producidos de este modo es alrededor de aproximadamente 0,1 mm menor que el de los polímeros de partida, de tal forma que con una selección correspondiente del material de partida se puede controlar el diámetro del carbón esférico. Para la mayoría de las aplicaciones son particularmente adecuados diámetros de esfera de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 1,0 mm, particularmente de aproximadamente 0,3 mm a aproximadamente 0,8 mm, con valores medios de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 0,6 mm.

Mediante la activación se pueden conseguir superficies internas de aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1.500 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de aproximadamente 900 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1.200 m<sup>2</sup>/g. La presión de estallido para un gránulo o esfera de carbón activado individual es generalmente de aproximadamente 5 Newton a aproximadamente 20 Newton. La densidad aparente se encuentra en de aproximadamente 400 g/l a aproximadamente 800 g/l, preferentemente en de aproximadamente 500 g/l a aproximadamente 750 g/l.

El carbón granulado o esférico obtenido de acuerdo con la invención es muy resistente a abrasión, está suelto, sin polvo y es muy resistente a presión. Del mismo modo son objeto de la presente invención gránulos o esferas de carbón activado de alta resistencia, particularmente resistencia a abrasión, que se pueden producir según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Desempeñan un papel importante para la actividad del carbón esférico los poros del carbón activado, particularmente los microporos con un diámetro de hasta aproximadamente 20 Å, ya que el mismo se encuentra en el orden de magnitudes de la mayoría de las moléculas a adsorber. Generalmente, también la fracción principal de la superficie interna del carbón activado se debe a los microporos. Además de esto, también los denominados mesoporos –denominados hasta ahora también poros de transición o de acceso– con diámetros de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 Å son de importancia. Además también existe una fracción de macroporos todavía mayores. Mediante la selección de las materias primas y la realización del procedimiento durante la activación se pueden controlar de forma dirigida las propiedades de los productos finales. Se desea una elevada proporción de microporos.

El experto sabe que el volumen de poro, diámetro de poro y distribución de poro varían dependiendo del grado de activación y que se puede influir de forma dirigida en el sistema de poros y la estructura de poros, particularmente el diámetro de poros así como la estructura superficial del producto final mediante temperatura y activación, de tal forma que a este respecto se puede hacer referencia a la bibliografía técnica pertinente.

Los gránulos o esferas de carbón activado producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención muestran propiedades de adsorción de buenas a excelentes. Además existe la posibilidad de influir en o modificar las propiedades de adsorción de los gránulos o las esferas de carbón activado producidos de acuerdo con la invención mediante impregnación con catalizadores (enzimas, metales, tales como, por ejemplo, cobre, plata, platino, cromo, cinc, mercurio, paladio, cadmio, hierro, etc. así como combinaciones de estos metales). El producto de carbono activado obtenido de acuerdo con el procedimiento de producción de acuerdo con la invención, por lo tanto, puede comprender un componente catalíticamente activo, preferentemente un compuesto de un metal catalíticamente activo. La impregnación de carbón activado con catalizadores en sí se conoce por el experto, de tal forma que a este respecto se puede hacer referencia a la bibliografía técnica pertinente.

Los gránulos o esferas de carbón activado producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar para las más diversas aplicaciones. Los gránulos o esferas de carbón activado producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, para la fabricación de materiales de adsorción, tales como filtros (de superficie) de adsorción, esteras de filtro, filtros de olor, filtros de superficie para trajes protectores, particularmente para el ámbito civil y/o militar, filtros para la purificación del aire ambiental, filtros para máscara de gas y estructuras de soporte con capacidad de adsorción o, sin embargo, para materiales protectores, particularmente trajes protectores contra venenos químicos, tales como agentes de combate, o para filtros, particularmente filtros para retirar sustancias nocivas, tóxicas y/u olorosas de corrientes de aire o gas.

Por tanto, también son objeto de la presente invención los materiales de adsorción que contienen los gránulos o esferas de carbón activado producidos de acuerdo con la invención, particularmente filtros de todo tipo, tales como filtros (de superficie) de adsorción, esteras de filtro, filtros de olor, filtros de superficie para trajes protectores, particularmente para el ámbito civil y/o militar así como trajes protectores contra venenos químicos, tales como agentes de combate, filtros para la purificación del aire ambiental así como trajes protectores fabricados a partir de esto, filtros para máscara de gas, filtros para la retirada de sustancias nocivas, tóxicas y/u olorosas de corrientes de aire o gas y estructuras de soporte con capacidad de adsorción.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de carbón activado con forma de gránulo, particularmente con forma de esfera, mediante coquización de polímeros que contienen carbono adecuados en forma de gránulos poliméricos, particularmente esferas poliméricas, que se pueden hacer reaccionar mediante coquización al menos considerablemente hasta dar carbono, como material de partida, moviéndose los gránulos poliméricos, particularmente las esferas poliméricas, de forma continua a través de un dispositivo de coquización que comprende varias zonas de temperatura, de tal forma que se lleva a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida hasta dar carbono, comprendiendo el dispositivo de coquización al menos las siguientes zonas de temperatura en la secuencia reproducida a continuación:

a) eventualmente una primera zona de temperatura ("zona de sulfonación"), en la que para el caso en el que el material de partida no contenga ningún grupo que conduzca durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente ningún grupo fuertemente ácido, tal como grupos de ácido sulfónico o, sin embargo, tales grupos se deban introducir todavía adicionalmente en el material de partida, estos grupos se introducen en el material de partida, particularmente mediante sulfonación;

b) una segunda zona de temperatura ("zona de coquización previa" o "zona de gases ácidos"), preferentemente con una mayor temperatura media que la de la primera zona de temperatura, escindiéndose en la segunda zona de temperatura los grupos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por tanto, a reticulaciones, particularmente grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, del material de partida, de tal forma que se produce un comienzo de la coquización y/o una descomposición térmica del material de partida, preferentemente con reticulación de los polímeros y/o formación de carbono;

c) una tercera zona de temperatura ("zona de coquización posterior"), preferentemente con una mayor temperatura media que la de la segunda zona de temperatura, realizándose en la tercera zona de temperatura una coquización posterior del material de partida procedente de la segunda zona de temperatura, de tal forma que se lleva a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida hasta dar carbono,

controlándose las zonas de temperatura individuales de forma separada y/o independientemente entre sí.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como dispositivo de coquización se usa un horno tubular que trabaja de forma continua o un horno tubular giratorio que trabaja de forma continua o, sin embargo, porque como dispositivo de coquización se usa un horno de solera sin fin, particularmente un horno de solera sin fin de oxidación.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** los gránulos poliméricos, particularmente las esferas poliméricas, se mueven de forma continua mediante un equipo de transporte o acarreo, particularmente una cinta transportadora o acarreadora movida o un cuerpo de avance tal como un tornillo sin fin de acarreo, a través de las zonas de temperatura del dispositivo de coquización, particularmente del horno tubular o del horno tubular giratorio u horno de solera sin fin, de tal forma que se lleva a cabo una reacción al menos considerablemente completa del material de partida hasta dar carbono.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como material de partida se usan polímeros en forma de gránulos poliméricos, particularmente esferas poliméricas, basados en estireno y divinilbenceno, que contienen grupos químicos que durante su descomposición térmica conducen a radicales libres y, por lo tanto, a reticulaciones, particularmente grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los grupos químicos que conducen a reticulaciones, particularmente grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, ya están presentes en el material de partida y/o porque la proporción en peso de polímeros/grupos de ácido sulfónico es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1, particularmente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado porque** como material de partida se usan resinas de intercambio iónico, particularmente resinas de intercambio catiónico preferentemente muy ácidas, particularmente resinas de intercambio iónico con grupos de ácido sulfónico y/o catalizadores orgánicos ácidos, tales como catalizadores para la síntesis de bisfenol o para la síntesis de MTBE.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** al material de partida, particularmente a las resinas de intercambio iónico y/o los catalizadores orgánicos ácidos antes y/o durante la coquización se añade un agente de sulfonación, preferentemente  $\text{SO}_3$ , preferentemente en forma de ácido sulfúrico y/o ácido sulfúrico fumante, particularmente en una cantidad de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30% en peso de  $\text{SO}_3$ , particularmente del 5% en peso a aproximadamente el 25% en peso de  $\text{SO}_3$  con respecto al peso seco del material de partida.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los grupos químicos que conducen durante su descomposición térmica a radicales libres y, por lo tanto, a reticulaciones, particularmente grupos fuertemente ácidos, tales como grupos de ácido sulfónico, se introducen solamente antes y/o durante la coquización

- en el material de partida, particularmente mediante sulfonación, preferentemente mediante adición de un agente de sulfonación, particularmente  $\text{SO}_3$ , de forma preferente en forma de ácido sulfúrico fumante y/o ácido sulfúrico, de forma particularmente preferente en forma de ácido sulfúrico fumante mezclado con ácido sulfúrico, particularmente poniéndose en contacto el material de partida polimérico no sulfonado antes de su introducción en el dispositivo de coquización con el agente de sulfonación, preferentemente de tal forma que se realice una humectación al menos considerablemente completa del material de partida polimérico con agente de sulfonación.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el agente de sulfonación, particularmente ácido sulfúrico concentrado y/o ácido sulfúrico fumante, con respecto al material de partida polimérico a sulfonar en proporciones de ingredientes con respecto al peso de agente de sulfonación/material de partida polimérico se usa en el intervalo de 0,2:1 a 2:1, particularmente de 0,4:1 a 1,5:1 y/o porque la proporción en peso de polímero/ácido sulfúrico fumante al 20% asciende a aproximadamente 1:1 o más y/o porque la proporción en peso de polímero/ácido sulfúrico fumante al 20%/ácido sulfúrico asciende a aproximadamente 1:1:0,5.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** como material de partida se usan gránulos poliméricos, particularmente esferas poliméricas basadas en estireno y divinilbenceno y/o porque como material de partida se usan precursores de resinas de intercambio iónico.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los gránulos poliméricos, particularmente las esferas poliméricas son porosas, particularmente macroporosas y/o tienen forma de gel.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** a las zonas de temperatura individuales están asignados equipos de extracción separados y/o independientes, de tal forma que se realiza una separación y/o una recogida separada de los gases del proceso procedentes de las distintas zonas de temperatura y/o porque en el dispositivo de coquización está prevista al menos una esclusa, particularmente entre zonas de temperatura individuales sucesivas entre sí y/o en el interior de zonas de temperatura individuales, preferentemente al menos entre la segunda y tercera zona de temperatura, de tal forma que no se realiza al menos considerablemente ningún entremezclado de gases de proceso procedentes de distintas zonas de temperatura, entre las que está dispuesta al menos una esclusa y/o de tal forma que los gases ácidos de proceso procedentes de la segunda zona de temperatura no se entremezclan con los demás gases de proceso y se pueden recoger de forma independiente, eventualmente seguido de un deshecho o una renovación con reciclaje posterior.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el control del procedimiento se controla mediante ajuste del perfil de temperatura en las zonas de temperatura individuales y/o mediante el ajuste de la velocidad con la que se mueve el material de partida a través de las zonas de temperatura del dispositivo de coquización y/o porque el tiempo de permanencia total del material de partida en el dispositivo de coquización es de 0,1 a 5 horas, particularmente de 0,25 a 4 horas, preferentemente de 0,5 a 3 horas.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la primera zona de temperatura se hace funcionar a temperaturas de 50 a 200 °C, particularmente de 75 a 175 °C, preferentemente de 100 a 150 °C y/o porque la segunda zona de temperatura se hace funcionar a temperaturas de 100 a 500 °C, particularmente de 150 a 450 °C y/o porque la tercera zona de temperatura se hace funcionar a temperaturas por encima de 400 °C, particularmente por encima de 450 °C a 500 °C y/o porque la tercera zona de temperatura se hace funcionar a temperaturas de 400 a 1.200 °C, particularmente de 450 a 1.000 °C, preferentemente de 500 °C a 900 °C, de forma particularmente preferente de 550 °C a 850 °C.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el material coquizado se somete a continuación a una activación.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** la activación se realiza del mismo modo en el dispositivo de coquización o, sin embargo, porque la activación se realiza en un dispositivo independiente y/o separado en el espacio y/o tiempo de la coquización.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, **caracterizado porque** la activación se realiza de un modo en sí habitual, particularmente realizándose la activación en presencia de gases de activación en sí habituales para estos fines, tales como oxígeno, particularmente en forma de aire, vapor de agua y dióxido de carbono o mezclas de estos gases de activación, preferentemente en presencia de una mezcla de vapor de agua y nitrógeno y/o particularmente realizándose la activación a temperaturas de aproximadamente 700 a 1.200 °C, particularmente de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.100 °C, preferentemente de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 1.000 °C, de forma particularmente preferente de aproximadamente 900 a aproximadamente 975 °C y/o particularmente siendo la duración de la activación de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 horas, particularmente de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 15 horas, preferentemente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 10 horas.

