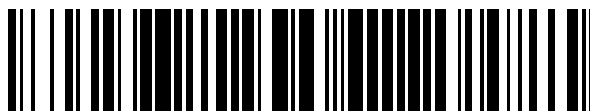


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 627**

51 Int. Cl.:

C08J 9/28 (2006.01)

C01B 31/00 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

C01B 31/10 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01954198 .6**

96 Fecha de presentación: **07.08.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1370605**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54 Título: **Carbonos porosos**

30 Prioridad:
09.08.2000 GB 0019417

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2012

73 Titular/es:
**BRITISH AMERICAN TOBACCO (INVESTMENTS)
LIMITED
GLOBE HOUSE, 1 WATER STREET
LONDON WC2R 3LA, GB**

72 Inventor/es:
**KOZYNCHEUKO, Oleksandr Prokopovych;
STRELKO, Volodymyr Vasylyovych;
BLACKBURN, Andrew John y
TENNISON, Stephen Robert**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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 2 379 627 T3

DESCRIPCIÓN

Carbonos porosos.

Se usaron primero resinas fenólicas sulfonadas como resinas de intercambio iónico en los años 30 (Adams et al., J Soc Chem Ind. 54, (1935) 1-GT) y se usaron extensamente resinas de intercambio catiónico y aniónico relativamente estables para el ablandamiento y desmineralización del agua. Otras resinas basadas en fenol incluyen las resinas de intercambio aniónico de base débil que se han usado principalmente en aplicaciones de procesamiento de alimentos (Cristal M J, Chem and Ind, 814, (1983) 7 nov) y resinas de quelatación que se pueden producir para dar una notable selectividad para la adsorción de iones metálicos tales como cesio (patente de EE.UU. 4.423.159, 1983, y patente de EE.UU. 5.441.991, 1995). Los polvos de intercambio iónico se pueden producir bien por curado masivo de la resina seguido de molienda (p.ej., solicitud de patente internacional WO 91/09891) para producir un polvo de baja porosidad, o bien por condensación en fase inversa (Unitaka Ltd, patente de EE.UU. 4.576.969, 1986). Una de las limitaciones de estos materiales era la limitada porosidad interna, y fueron rápidamente reemplazadas por las altamente porosas resinas de intercambio iónico basadas en copolímeros de estireno y divinilbenceno sulfonado cuando éstas estuvieron disponibles. Sin embargo, aunque las resinas basadas en fenol han desaparecido en gran medida, sí existen aún aplicaciones específicas en industrias relacionadas con los alimentos, basadas en sus características de rendimiento subyacentes.

Las resinas fenólicas pueden ser carbonizadas para formar carbonos mesoporosos. Los carbonos mesoporosos se usan como adsorbentes o soportes de catalizadores, y se pueden usar en forma esférica, granular o de película fina. Los métodos de producción existentes usan rutas de fase gaseosa y activación química para producir carbonos mesoporosos, pero, el carbón activado, como se produce convencionalmente, es normalmente microporoso (<2 nm de diámetro de poro -definición de la IUPAC) con poco o ningún volumen de poro en el intervalo de mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm). Para algunos procedimientos de adsorción críticos tales como el control de la emisión evaporativa, y cuando se usa como soporte de catalizadores, particularmente en aplicaciones de fase líquida, este es un inconveniente importante.

Los carbonos activados convencionales pueden ser hechos mesoporosos mediante activación severa, pero esto degrada seriamente sus propiedades mecánicas, y los materiales sólo están disponibles entonces generalmente como polvos finos. La patente de EE.UU. 4.677.086 describe el uso de activación química para producir carbonos mesoporosos sin tal degradación mecánica severa, y que también se pueden producir como extrudados. Estos se producen aún, no obstante, como polvos, y deben ser aglutinados entonces para producir, por ejemplo, un extrudado para el uso en procedimientos en fase gaseosa de lecho fijo. En la mayoría de los casos, los aglutinantes que se pueden usar son poliméricos o cerámicos, lo cual restringe entonces las condiciones bajo las que se pueden usar los carbonos.

La activación química también se puede usar para producir directamente carbonos mesoporosos peletizando o extruyendo un carbón basado en lignina ácida plastificada y después carbonizando directamente y activando la mezcla, como se describe en la patente de EE.UU. 5.324.703. La ruta de producción también conduce a una baja macroporosidad, lo que puede tener desventajas en procedimientos catalíticos y de fase líquida. La ruta también tiene la desventaja de requerir compuestos tales como ácido fosfórico y cloruro de cinc como agentes de activación, lo que puede causar graves problemas medioambientales y tener un impacto importante sobre los materiales de construcción de la planta de proceso.

Una ruta alternativa es carbonizar copolímeros de estireno sulfonado-divinilbenceno como se describe en la patente de EE.UU. 4.040.990 y la patente de EE.UU. 4.839.331. Estos producen carbonos directamente por pirólisis con meso/microporosidad sin recurrir a una activación adicional. Los materiales, por lo tanto, tienen buenas propiedades mecánicas. Están, sin embargo, limitados a tamaños de partícula relativamente pequeños, fijados por la ruta de producción del polímero, y tienen un intervalo limitado de estructuras de mesoporo. Son también muy caros, reflejando el alto coste del polímero precursor, los bajos rendimientos de carbono y los problemas medioambientales asociados con polímeros de proceso que contienen grandes cantidades de azufre. Los carbonos resultantes están también contaminados con azufre, lo que restringe su uso como soportes de catalizadores.

Se ha descrito también una ruta adicional en la patente de EE.UU. 5.977.016, por la cual se pueden conformar partículas de copolímero de estireno sulfonado-divinilbenceno en gránulos en presencia de un gran volumen de ácido sulfúrico concentrado, y carbonizar después para dar materiales estructurados tanto con meso- como con macroporosidad. La ruta es, sin embargo, compleja y cara, con problemas medioambientales significativos.

Se describe una ruta adicional en la patente de EE.UU. 4.263.268, donde una sílice mesoporosa con la macroforma deseada (es decir, esferas) es impregnada con un polímero formador de carbono, tal como una resina fenólica o polifurfurilica, y después se disuelve la plantilla de sílice en un álcali. Esta, de nuevo, es una ruta sumamente cara, y sólo es capaz de producir el material de carbono en un intervalo limitado de perfiles y formas.

La solicitud de patente china CN-A-1247212 (Shanxi Institute of Coal Chemistry) describe la preparación de carbono activado mesoporoso. Una resina fenólica lineal de punto de fusión 60-120° C (100 partes), hexametilentetramina o para- formaldehído (7-25 partes), ferroceno, acetilacetato de cobalto o niqueloceno como formador de poros (2-10

partes) y disolvente se mezclan entre sí. El disolvente se evapora y la resina resultante se machaca hasta partículas de tamaño 0,45-1,25 mm. Las partículas se dispersan en agua/tensioactivo u otro agente dispersante, se calientan a presión hasta 125° C y después se carbonizan en nitrógeno y se activan en vapor a 800° C. Se dan datos de análisis BET y propiedades de los poros para el material activado, y se dice que el material activado es mesoporoso.

5 La patente rusa RU 2015996 (Plastmassy) se ocupa de la producción de resina, y muestra una condensación de etapa única de fenol con una mezcla de formaldehído y hexametilentetramina como agentes de reticulación y ácido sulfúrico concentrado, p.ej., al 93%, como catalizador. La condensación tiene lugar a 60-75° C, y se completa calentando hasta aproximadamente 100° C.

10 Según la invención, se proporciona un método para preparar un carbono mesoporoso que tiene los rasgos de la reivindicación 1 de las reivindicaciones acompañantes.

La condensación que forma una etapa del método anterior puede ser catalizada o no catalizada.

El componente nucleófilo puede ser por ejemplo fenol, un prepolímero de fenolformaldehído -una Novolaca- opcionalmente junto con un agente modificador.

El componente electrófilo puede ser por ejemplo formaldehído, hexamina, furfural.

15 Los métodos que forman parte del método definido en la reivindicación 1 para la preparación de las resinas de policondensación porosas comprenden disolver componentes nucleófilos (p.ej., fenol, Novolaca, reactivos modificadores) y componentes reticuladores electrófilos (p.ej., formaldehído, hexamina, furfural) en el formador de poros con o sin catalizadores (ácidos o básicos) y termoendurecer la disolución obtenida para producir resinas curadas, sólidas, insolubles e infusibles, con el formador de poro distribuido uniformemente dentro de la matriz de la resina, creando poros de tamaño controlado.

20 La invención es particularmente útil para producir carbonos que pueden ser carbonizados a carbonos mesoporosos/macroporosos. Por carbono mesoporoso los autores de la invención quieren decir aquí un carbono que posee microporos juntos, poros con un diámetro de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 50 nm, y por macroporoso un carbono que posee microporos juntos, poros con diámetros mayores que 50 nm, medidos por métodos de adsorción de nitrógeno y como define la IUPAC.

25 Prepolímero de policondensación de fenol

El prepolímero de condensación de fenolformaldehído puede ser una resina Novolaca. Las resinas Novolaca se producen típicamente por la condensación catalizada por ácido de fenol y formaldehído en cantidades aproximadamente equimolares. Las Novolacas son usualmente polímeros sólidos termoplásticos que se funden a o por encima de 100°C, dependiendo del peso molecular medio. Son esencialmente cadenas lineales con pesos moleculares de entre 500 y 2000 D, donde los restos fenólicos están enlazados con puentes de metileno (predominantemente) y de éter de metileno, y poseen un sitio activo nucleófilo, predominantemente en la posición orto no sustituida para el grupo hidroxilo. También puede haber grados variables de ramificación de cadena, dependiendo de las condiciones de producción.

35 Aunque los materiales comerciales se producen en gran medida usando fenol y formaldehído, se pueden usar diversos reactivos modificadores en la etapa de formación del prepolímero para introducir un intervalo de diferentes sitios con funcionalidad de oxígeno y nitrógeno y de reticulación. Estos incluyen, pero no se limitan a:

40 1. Hidroquinona y resorcinol. Ambos son más reactivos que el fenol y pueden conducir a algo de reticulación en la etapa de producción del prepolímero. También es posible introducir estos compuestos en la etapa de reticulación para proporcionar diferentes caminos de reticulación. Estos también aumentan la funcionalidad de oxígeno de las resinas.

45 2. Compuestos que contienen nitrógeno que son activos en reacciones de policondensación, tales como urea, aminas aromáticas (anilina) y heteroaromáticas (melamina). Estas permiten la introducción de tipos específicos de funcionalidad de nitrógeno en el polímero inicial (y carbono final) e influyen en el desarrollo de la estructura mesoporosa tanto de las resinas como de los carbonos finales.

50 Como la hidroquinona y el resorcinol, todos los reactivos modificadores nucleófilos que contienen nitrógeno que se pueden usar en la presente invención poseen dos y más sitios activos, y son más reactivos en reacciones de condensación que el fenol o las Novolacas. Esto significa que son los primeros en reaccionar con agentes de reticulación primarios, formando agentes de reticulación secundarios *in situ*. En el caso de la melamina es preferible preparar el agente de reticulación secundario -melamina hidroximetilada- de antemano.

Las Novolacas son térmicamente estables en que pueden ser calentadas y enfriadas repetidamente sin cambio estructural. Se curan con la adición de agentes de reticulación y calentamiento.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo en disolución, y el formador de poros también puede ser el disolvente. Por ejemplo, una disolución, obtenida a partir de prepolímeros de Novolaca comerciales junto con

reactivos modificadores (si se requieren), agentes de reticulación y catalizadores (si se requieren) y una cantidad apropiada del formador de poros como disolvente, se calienta para provocar la reacción de reticulación, dando como resultado una resina sólida.

- 5 Alternativamente, las resinas de policondensación porosas sólidas que se pueden usar en la invención se pueden producir directamente a partir de fenol (y opcionalmente agentes modificadores) y formaldehído (u otros agentes de reticulación) calentando su disolución en el formador de poros con el catalizador (ácido o básico).

En ambos casos la disolución de reacción se endurecerá durante la reacción de reticulación si se usa la composición correcta, "encerrando" al formador de poros en la estructura de la resina y creando una resina mesoporosa.

- 10 El precursor de la resina porosa puede ser colado en un bloque y desmenuzado para dar un polvo de un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 1000 micrómetros. Este polvo de resina puede ser después carbonizado para dar un carbono poroso con un tamaño de poro que puede ser controlado p.ej. para dar un tamaño medio de poro de entre 2 y 50 nm (mesoporos) o mayor que 50 nm (macroporos) y también con microporos con un tamaño medio de poro de entre 0,6 y 2 nm.

- 15 Si la disolución viscosa del prepolímero parcialmente reticulado se vierte en un líquido caliente tal como aceite mineral que contiene un agente dispersante y se agita la mezcla, la disolución del prepolímero se conformará en pequeñas bolas. Estas son inicialmente líquidas y después, según tiene lugar el curado, se vuelven sólidas. El tamaño medio de partícula de las pequeñas bolas es controlado por varios parámetros de proceso, que incluyen el tipo y velocidad del agitador, la temperatura y viscosidad del aceite, la viscosidad de la disolución del prepolímero y la relación de volumen de la disolución al aceite, y puede ser ajustado entre 5 y 2000 micrómetros. Estas pequeñas
- 20 bolas pueden ser después separadas del aceite por filtración y, después de la retirada del formador de poros, pirolizadas para dar pequeñas bolas de carbono meso- o macroporosas.

- Se cree que el mecanismo de generación de mesoporos es debido a un proceso de separación de fases que se produce durante la reacción de reticulación. En ausencia de un formador de poros, mientras las cadenas lineales del prepolímero sufren reticulación, el peso molecular aumenta inicialmente. Los componentes residuales de bajo peso molecular se vuelven insolubles en las regiones de peso molecular más alto, causando una separación de fases en dominios de alto peso molecular reticulados dentro de la fase continua de peso molecular más bajo. Se produce una condensación adicional de componentes ligeros hacia el exterior de los dominios crecientes hasta que la fase reticulada se hace esencialmente continua, con prepolímero más ligero residual atrapado entre los dominios.
- 25

Formadores de poros

- 30 Los requisitos clave para los disolventes formadores de poros son: alta solubilidad/compatibilidad de los componentes de reacción en el disolvente; viscosidad utilizable de la disolución de prepolímero/agente de reticulación/disolvente (esto, por ejemplo, excluye esencialmente al glicerol, que da una viscosidad inaceptablemente alta); y temperatura de ebullición razonablemente alta para realizar la reacción de policondensación a una velocidad razonable sin una evaporación significativa del disolvente.

- 35 Los formadores de poros que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a: etilenglicol, 1,4-butilenglicol (dioles); dietilenglicol, trietilenglicol (dioles-éteres); gamma-butirolactona, carbonato de propileno (ésteres cíclicos); dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidinona (amidas sustituidas, cíclicas y lineales); monoetanolamina (aminoalcohol).

- En presencia de un bajo nivel de formador de poros, el formador de poros es compatible con, y permanece dentro de, los dominios de resina reticulados (p.ej., <120 partes/100 partes de Novolaca para el sistema de reacción Novolaca-Hexamina-Etilenglicol), mientras que el resto forma una disolución con el polímero parcialmente reticulado entre los dominios. En presencia de niveles más altos de formador de poros, que exceden la capacidad de la resina reticulada, el formador de poros se añade a la fracción ligera de polímero aumentando el volumen de material en los huecos entre los dominios que da lugar a la mesoporosidad. En general, cuanto más alto es el contenido del formador de poros, más amplios son los microporos y más alto el volumen de poro.
- 40

- 45 Este mecanismo de separación de fases proporciona entonces diversas maneras de controlar el desarrollo de poros en las estructuras de las resinas reticuladas. Estas son: composición química y concentración del formador de poros; composición química y cantidad de los agentes de reticulación electrófilos, presencia, naturaleza química y concentración de los agentes nucleófilos modificadores, composición química de los componentes nucleófilos fenólicos (fenol, Novolaca), presencia, naturaleza química (ácida, básica) y concentración del catalizador.

- 50 Para producir las resinas esféricas por el método de dispersión en aceite referido anteriormente, el disolvente debe ser también incompatible con el aceite y compatible con el agua, a fin de asegurar la formación de una emulsión de tipo "agua en aceite" con las pequeñas bolas de la disolución de resina dispersas en la masa del aceite, minimizar la extracción del disolvente en el aceite y los problemas con su recuperación, y potenciar la recuperación sencilla del disolvente de las pequeñas bolas sólidas de resina lavando con agua.

- 55 Tanto los disolventes protogénicos como los apróticos de diferentes clases de compuestos orgánicos cumplen estos requisitos, y se pueden usar como formadores de poros, tanto individualmente como en mezclas o mezclados con

agua.

Disolventes diferentes, aunque sean bastante similares en estructura, tendrán diferentes compatibilidades con la resina reticulada. Esto alterará entonces la separación de fases en grados variables, y afectará entonces a la porosidad de las resinas y los carbonos correspondientes. La adición deliberada de agua a estos disolventes orgánicos polares disminuirá la compatibilidad de la resina y el formador de poros resultante, lo que podría ser beneficioso para algunos sistemas de reacción, aunque el agua, como uno de los productos de reacción, está presente inevitablemente en cualquier reacción en la que se use un compuesto carbonílico como agente de reticulación. El rasgo común de las amidas como formadores de poros es que requieren normalmente la adición deliberada de agua (2-5%) para promover la reticulación con hexamina. Cuando se usan amidas como formadores de poros, los carbonos finales no exhiben mesoporosidad detectable por adsorción de nitrógeno, pero son de densidad aparente relativamente baja, lo que indica claramente la presencia de poros grandes (>50 nm).

Algunos formadores de poros, bajo condiciones especiales, también son capaces de contribuir al proceso de reticulación. Por ejemplo, se pueden formar carbocationes activos a partir de etilenglicol en medios ácidos fuertes o los derivados de metilol de monoetanolamina y formamida con formaldehído, que reaccionarán como agentes de reticulación secundarios.

Agentes de reticulación

Los agentes de reticulación primarios usados en la invención son formaldehído, furfural y hexametilentetramina (hexamina). El formaldehído se introduce bien en disolución en el formador de poros o bien como paraformaldehído sólido, $(\text{CH}_2\text{O})_x$. El formaldehído reticula restos fenólicos formando puentes $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ en relaciones que dependen del pH de la mezcla de reacción. Los puentes de metileno son los únicos formados en medios ácidos fuertes y alcalinos fuertes, mientras que a pHs cercanos a la neutralidad aparecen ambos tipos de puentes. Se forma agua como producto de condensación secundario estequiométrico a un nivel que depende del tipo de puente formado. 1 mol por mol de formaldehído en el caso de los puentes de metileno o 1 mol de H_2O por 2 moles de CH_2O en el caso de los puentes de éter. El agua de "condensación" puede influir entonces en la separación de fases y el proceso de formación de mesoporos, reduciendo la compatibilidad del formador de poros que contiene agua con el dominio de la resina dependiendo del disolvente formador de poros que se use.

La reticulación completa de fenol con formaldehído por puentes de metileno requiere aproximadamente una relación molar 1 a 1,5 de los reactivos. Teniendo en cuenta la formación de algo de puentes de tipo éter, la relación molar de fenol a formaldehído en las composiciones de resina de la invención se mantiene preferiblemente a un nivel de 1,6 a 1,8. Esto requiere de 9 a 12 partes en peso adicionales de formaldehído (paraformaldehído) por 100 partes en peso de resina Novolaca.

El furfural difiere del formaldehído en que la reactividad electrófila de su grupo carbonilo es suplementada por la alta actividad nucleófila del heterociclo. Además, la escisión del anillo y reacciones consecutivas pueden dar un amplio intervalo de productos, que pueden proporcionar caminos de reticulación adicionales, que implican posiblemente hidroxilos fenólicos. Estos son típicos para derivados de resinas de furano, especialmente en medios ácidos y, en combinación con otros agentes de reticulación, proporcionan una ruta adicional para modificar tanto la estructura química como la porosidad de las resinas.

La hexamina puede ser introducida como un polvo directamente en la disolución de reacción. Con el calentamiento se produce la escisión del anillo, catalizada por trazas de agua y, posiblemente, disolventes protónicos, dando como resultado la formación de las especies activas -aminocarbinol-. En la reticulación, estos forman diferentes puentes, que incluyen metileno simple y agrupamientos más complejos que contienen nitrógeno, como bis-metilenamina, tris-metilenamina y 1,3-oxazina. Los subproductos de condensación de bajo peso molecular son agua, que escinde después la siguiente porción de hexamina, y amoníaco. El amoníaco, aunque altamente volátil en las condiciones de reacción, aumenta el pH de la disolución de reacción cuando no están presentes catalizadores ácidos o básicos, lo que puede afectar también a la separación de fases y al proceso de formación de mesoporos.

En la presente invención se usa preferiblemente hexamina para reticular resina Novolaca a una concentración de 9 partes en peso de hexamina por 100 partes en peso de Novolaca. Esto asegura la formación de la resina sólida con un grado máximo de reticulación. Esto está en contraste con estructuras resinosas sinterizadas descritas previamente, donde se usaron típicamente hasta 3 partes de hexamina por 100 partes de Novolaca (patente europea EP 0245551). Cuando se usa hexamina en la disolución de etilenglicol a un nivel de 3 partes en peso por 100 partes en peso de Novolaca, sólo se obtiene un material gomoso semisólido no poroso, mientras que al nivel de 9 partes en peso se produce una resina altamente mesoporosa y sólida. Se cree que el etilenglicol podría actuar como plastificante interno cuando el grado de reticulación no es adecuado.

Agentes modificadores

La mayoría de los agentes modificadores que se pueden usar en la invención contienen nitrógeno, introduciendo así éste en las resinas y por lo tanto en los carbonos finales. Su rasgo común es su reactividad en reacciones de condensación, que es más alta que la del fenol y la resina Novolaca. Hay al menos tres maneras definidas en las que estos compuestos participan en el proceso de condensación cuando se añaden en cantidades relativamente

pequeñas (5-30% en peso del componente fenólico):

1. Sistema de reacción de Novolaca-agente de reticulación primario-agente modificador. Aquí el agente modificador reacciona rápidamente con el agente de reticulación primario formando un agente de reticulación secundario que une después las cadenas de Novolaca entre sí. Como resultado, la resina consiste en cadenas de fenolformaldehído homocondensadas unidas con puentes con agrupamientos que contienen nitrógeno (o restos derivados de resorcinol o hidroquinona).

2. Fenol-agente de reticulación-agente modificador-catalizador de ácido fuerte o de base fuerte. Se producen procesos de homocondensación independientes para los dos diferentes reactivos nucleófilos (fenol y agente modificador). Esto entonces da como resultado la formación de matrices de resina binarias donde los dos componentes resinosos se comportan de una manera diferente en el tratamiento térmico.

3. Fenol-agente de reticulación-agente modificador-catalizadores de ácidos débiles o bases débiles, o sin catalizador en absoluto. Esto conduce a un proceso de co-condensación con formación de material estructuralmente homogéneo con restos modificadores distribuidos uniformemente dentro de la resina fenólica.

Para los tres diferentes casos, el efecto del agente modificador sobre la porosidad tanto de la resina producida como del carbono final puede ser diferente. Así, para el sistema de reacción fenol-anilina-formaldehído-etilenglicol-ácido sulfúrico (ácido fuerte como catalizador) aumentar la cantidad de anilina de 0 a 20% en moles en relación al fenol conduce a un estrechamiento gradual de los mesoporos. De manera inversa, en el caso de sistemas de reacción de Novolaca-anilina-hexamina-etilenglicol y Novolaca-anilina-formaldehído-etilenglicol (sin catalizador en absoluto), aumentar la cantidad de anilina de 0 a 20% en moles en relación a la Novolaca produce un pronunciado aumento tanto en la anchura como en el volumen de los mesoporos.

Efectos de la velocidad de reacción

Además de los puros efectos catalíticos, tales como aumentar la velocidad de reacción y cambiar los caminos de reacción, los ácidos y álcalis fuertes potencian drásticamente la solubilidad y compatibilidad de las cadenas y agregados de resina crecientes en el formador de poros polar debido a la formación de fenolato (para álcalis) o protonación (para ácidos). Concentraciones de catalizador demasiado altas también pueden dar como resultado la potenciación de algunas reacciones indeseables, tales como la descomposición de formadores de poros de amida y éster, la desproporcionación de aldehídos (reacción de Cannizaro catalizada por álcalis), o el bloqueo de sitios activos de anillos de benceno debido a sulfonación (con ácido sulfúrico como catalizador). Concentraciones de catalizador demasiado bajas pueden dar como resultado no sólo una ralentización considerable de la reacción de condensación, sino también un deterioro de la porosidad.

El desarrollo de mesoporosidad dentro de una resina de composición constante es también dependiente de la velocidad de la reacción de reticulación. La velocidad de la reacción de condensación puede ser controlada por la temperatura de reacción y también por medio de fenómenos de transferencia de calor, que son controlados por la forma física de la resina (bloque, pequeñas bolas, etc.). Esto se encuentra en la preparación de la resina esférica, donde los fenómenos de transferencia de calor pueden ser ignorados porque el procedimiento se lleva a cabo en aceite caliente con pequeñas gotitas de resina. Si la resina esférica curada sólida se prepara a partir de una disolución de Novolaca y hexamina en etilenglicol aumentando suavemente la temperatura hasta 100-105° C (disolución bastante cercana al estado de gel), dispersando la disolución en el aceite a aproximadamente la misma temperatura, y elevando después gradualmente la temperatura hasta 150-160° C para completar la reticulación, se forma una resina altamente mesoporosa. De manera inversa, si la Novolaca y la hexamina se disuelven en etilenglicol a 65-70° C y se dispersan directamente en el aceite a 160-180° C, la mesoporosidad de la resina curada resultante será drásticamente disminuida. En la carbonización, la primera resina produce un carbono altamente mesoporoso, con microporosidad de moderada a baja. La segunda resina produce un carbono con microporosidad relativamente alta, pero mesoporosidad baja.

Se cree que, cuando la reticulación tiene lugar muy rápidamente bajo las condiciones de aumento abrupto de temperatura, se forman agregados de dominios relativamente pequeños en lugar de los dominios de tamaño normal formados bajo condiciones de curado suaves. Los huecos entre los pequeños dominios en los agregados dan lugar entonces a microporosidad adicional. Y pocos huecos entre los agregados crean algo de mesoporosidad.

Se ha encontrado también que la manera en la que el formador de poros es retirado de la resina curada puede ser importante para la generación de la porosidad en el carbono correspondiente. Si el formador de poros (p.ej., etilenglicol) es retirado simplemente en la pirólisis durante la producción del carbono, la mesoporosidad se puede perder. Se ha encontrado que es necesario retirar el formador de poros por debajo de 100° C, por medio de un lavado de la resina con agua o destilación a vacío, con un reciclado posterior del formador de poros. El lavado (a veces después de una neutralización) se hace absolutamente necesario cuando se usan álcalis o ácido sulfúrico como catalizadores. Esto es debido a que los álcalis afectarán al proceso de carbonización, a veces de un modo muy indeseable, mientras que el ácido sulfúrico contaminará el carbono con azufre, reduciendo su valor como soporte de catalizadores.

Otras adiciones

Se ha encontrado también que se pueden incorporar heteroátomos en la estructura de la resina. Metales tales como cobre, níquel, cromo, etc. pueden ser incorporados en la estructura porosa de la resina incorporando el metal como una disolución de una sal en el disolvente formador de poros antes de reticular la resina, y pueden ser incorporados no metales y metaloides directamente en la resina mesoporosa y por tanto en los carbonos mesoporosos. Donde es soluble un compuesto inorgánico en el formador de poros, puede ser añadido directamente a la disolución de reacción inicial. El procedimiento de preparación se lleva a cabo entonces de la manera usual. Las especies metálicas son distribuidas entonces uniformemente dentro de la matriz de la resina. En algunos casos la capacidad del elemento de complejarse con o tener alguna otra interacción con los grupos hidroxilo o amino de la resina fenólica potencia la distribución inicial hasta el nivel atómico. La incorporación del elemento altamente disperso dentro de la resina conduce entonces a una alta dispersión del elemento en el carbono formado durante la pirólisis.

Carbonización y activación

La transformación de las resinas porosas en cualquier forma y perfil físicos en los carbonos porosos de la invención se realiza por carbonización, es decir, tratamiento a alta temperatura en una atmósfera inerte y a temperaturas de ~ 600° C en adelante. El procedimiento de pirólisis comienza a aproximadamente 400° C y está completo en gran medida a alrededor de 700° C, aunque continúa habiendo pequeñas pérdidas de peso adicionales hasta alrededor de 1400° C. Sin embargo, el desarrollo del área superficial sólo es significativo por encima de alrededor de 600° C, punto en el cual el material no es estrictamente carbono. El desarrollo de una conductividad eléctrica significativa sólo se observa por encima de 700° C. La atmósfera inerte para la pirólisis puede ser asegurada por el flujo de gas apropiado. Se puede usar nitrógeno y argón como gases de purga inertes a cualquier temperatura, mientras que el dióxido de carbono es eficazmente inerte hasta alrededor de 800° C en ausencia de metales catalíticos. También se puede usar vacío, aunque esto puede conducir al desarrollo de un comportamiento de tamizado molecular. Debido a la presencia de mesoporos en estos materiales, que proporcionan rutas de escape eficaces para los productos volátiles, las velocidades de calentamiento empleadas pueden ser muy altas -hasta 10° C por minuto. La porosidad de los carbonos puede ser potenciada adicionalmente por métodos de activación convencionales, p.ej., por activación en vapor por encima de 750° C o en dióxido de carbono por encima de 800° C, lo que puede dar áreas superficiales medidas por el método BET de 5 puntos de hasta 2000 m²/g. Se ha encontrado que la activación "física" con dióxido de carbono a las temperaturas en el intervalo 850-900° C da lugar predominantemente a microporosidad, mientras que la activación con aire a 420-450° C potencia más bien el tamaño y volumen de mesoporos, p.ej., en el mismo tamaño de poro e intervalo que en el carbono original.

Un rasgo de la presente invención es que permite que se produzcan estructuras de carbono poroso esféricas, con un intervalo controlado de tamaño de partícula, p.ej. donde la distribución de tamaños de las esferas puede ser controlada para dar una dispersión de D90/D10 mejor que 10 (preferiblemente mejor que 5) y los poros más grandes pueden ser controlados desde un diámetro medio de 2 nm hasta 50 nm (mesoporos) o mayor que 50 nm (macroporos) y donde el diámetro medio de microporo puede ser controlado a entre 0,6 y 2 nm para dar áreas superficiales por BET de 250 a 800 m²/g sin recurrir a procedimientos de activación convencionales.

Los materiales de la presente invención se pueden usar ventajosamente en una amplia variedad de aplicaciones exigentes, donde la alta resistencia física y la alta resistencia al desgaste ofrecen especiales beneficios. Estos incluyen, pero no se limitan a, soportes de catalizadores en fase líquida, filtración de la sangre y cualquier aplicación donde se usa el carbono en un entorno de lecho fluido o lecho móvil. Los grandes mesoporos también se pueden utilizar ventajosamente en sistemas donde las moléculas más grandes son o bien adsorbidas o bien injertadas dentro de los poros. Estos pueden incluir sistemas de liberación de fármacos, soportes quirales, etc.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.

Una mezcla de reacción que contenía 94 partes en peso de fenol, 54 partes en peso de paraformaldehído (PF) (relación molar de fenol a formaldehído 1:1,8), cantidades especificadas del formador de poros etilenglicol (EG) y ácido sulfúrico (SA) concentrado se calentó con agitación hasta la temperatura de condensación especificada (el paraformaldehído se disuelve completamente a aproximadamente 60° C) y se mantuvo a esta temperatura durante un tiempo de residencia especificado (Tabla 1-1).

Tabla 1-1

Nº	EG, partes en peso	SA, partes en peso	Temperatura de condensación, °C	Tiempo de residencia, minutos
1	259	35,4	72 ± 1	80
2	370	45	77 ± 1	120
3	259	17,0	72 ± 1	300

La disolución viscosa resultante se vertió como una corriente en 2-4 volúmenes de aceite mineral agitado y

precalentado (110-115° C) que contenía 0,5% de un aceite secante, que actuaba como agente dispersante. La temperatura de la mezcla resultante cayó a ~ 100-102° C, y la reticulación se produjo normalmente a los 1-2 minutos. La suspensión resultante se calentó gradualmente hasta 115-120° C en 30-60 minutos para completar el curado y se enfrió. La resina en forma de pequeñas bolas se separó del aceite por filtración, y se lavó varias veces con agua caliente para retirar tanto el formador de poros como el catalizador. La resina esférica porosa resultante, que contenía agua, aceite residual, trazas de formador de poros y catalizador, puede ser carbonizada directamente después para producir carbono poroso esférico.

Para el análisis de la resina se puede lavar repetidamente con un disolvente orgánico, preferiblemente con una disolución de etanol-éter 1:1 en volumen, y secarse a vacío hasta peso constante. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales de los materiales carbonizados, formados por calentamiento a 800° C, en un flujo de dióxido de carbono, se dan en la Fig. 1 y en la Tabla 1-2, en los cuales se muestra el efecto del contenido del formador de poros y la concentración del catalizador en la composición de resina sobre la porosidad del material carbonizado derivado. El sistema de reacción es Fenol - Formaldehído - Etilenglicol - Ácido sulfúrico.

Tabla 1-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/P ₀ =0,98), cm ³ /g	Densidad aparente, g/cm ³
Carbono 1.1	571,1	0,58	0,34
Carbono 1.2	598,2	0,90	0,32
Carbono 1.3	475,7	0,26	0,69

Ejemplo 2.

Una mezcla de reacción que contenía 94 partes en peso de fenol, cantidades especificadas de anilina (A), el formador de poros etilenglicol (EG), paraformaldehído y ácido sulfúrico concentrado se calentó con agitación hasta la temperatura de condensación especificada (la disolución completa del paraformaldehído se produce a alrededor de 60° C) y se mantuvo a esta temperatura durante el tiempo de residencia especificado (véase la Tabla 2-1).

Tabla 2-1

Nº	EG, partes en peso	PF, partes en peso	A, partes en peso	SA, partes en peso	Temp. de condensación, °C	Tiempo de residencia, min.
1	272	56,7	4,7	37,2	73 ± 1	105
2	284	59	9,3	39	73 ± 1	115
3	310,5	64,8	18,6	42,4	73 ± 1	140
4	336,2	70,2	27,9	45,9	73 ± 1	180

La disolución viscosa resultante se vertió como una corriente en 2-4 volúmenes de aceite mineral agitado y precalentado (110-115° C) que contenía 0,5% del aceite secante, y la resina se procesó adicionalmente de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales de los carbonos 2.1 a 2.4 y el carbono 1.1 se comparan en la Fig. 2 y la Tabla 2.2, en las cuales se muestra el efecto del contenido de anilina en la composición de resina del sistema de reacción Fenol - Anilina - Formaldehído - Etilenglicol - Ácido sulfúrico sobre la porosidad de los carbonos derivados.

Tabla 2-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/P ₀ =0,98), cm ³ /g	Densidad aparente, g/cm ³
Carbono 1.1	571,1	0,58	0,34
Carbono 2.1	526,7	0,78	0,40
Carbono 2.2	516,7	0,31	0,76
Carbono 2.3	441,8	0,24	0,87
Carbono 2.4	293,9	0,16	0,83

Ejemplo 3.

Se mezcló una resina Novolaca industrial en la cantidad de 100 partes en peso con una cantidad especificada del formador de poros etilenglicol (véase la Tabla 3-1) a temperatura elevada y con agitación para potenciar la formación de una disolución transparente, que fue enfriada después a 65-70° C, donde se añadió hexamina (HA) en la cantidad de 9 partes en peso. La mezcla agitada resultante se calentó gradualmente a una velocidad tal para alcanzar la temperatura especificada en el tiempo de residencia especificado (véase la Tabla 3-1).

Tabla 3-1

Nº	EG, partes en peso	EG: Novolaca + HA	Temp. de condensación última, °C	Tiempo de residencia de la condensación, min.
1	109	1,00	85	30 - 35
2	136,3	1,25	90	30 - 35
3	163,5	1,50	100	45 - 50
4	190,8	1,75	102	70 - 75
5	218	2,00	104	75 - 80
6	272,5	2,50	105	75 - 80
7	327	3,00	105	80 - 85
8	381,5	3,50	106	80 - 85
9	436	4,00	107	85 - 90

Después, la disolución viscosa se vertió como una corriente en 2-4 volúmenes de aceite mineral agitado y precalentado (115-120° C) que contenía 0,5% del aceite secante. La temperatura de la emulsión resultante cayó a 105-110° C, pero, con un calentamiento adicional, la reticulación se produjo a aproximadamente 115-120° C. Se aplicó un calentamiento adicional a la velocidad de aproximadamente 0,5° C por minuto hasta 150° C para completar el curado. Después de enfriar, las pequeñas bolas de resina se separaron del aceite por filtración y se lavaron varias veces con agua caliente para retirar el formador de poros y la pequeña cantidad (menos que 5% del total) de polímero de bajo peso molecular. La resina esférica porosa resultante, que contenía agua, aceite residual, trazas de formador de poros y fracción de bajo peso molecular fue carbonizada calentando a 800° C en dióxido de carbono fluyente para producir el carbono poroso esférico. Si las pequeñas bolas de resina son carbonizadas directamente después de la separación del aceite, sin lavado, la porosidad de los carbonos resultantes disminuye. Para el análisis, la muestra de resina debe ser lavada repetidamente con un disolvente orgánico, preferiblemente con una disolución de etanol-éter 1:1 en volumen, y secada a vacío hasta peso constante. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales tanto de las resinas como de los materiales carbonizados se presentan en las Figs. 3a y 3b y las Tablas 3-2 y 3-3, respectivamente.

Tabla 3-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Resina 3.1	No porosa	No porosa
Resina 3.2	Ligeramente porosa	Ligeramente porosa
Resina 3.3	98,9	0,35
Resina 3.4	118,2	0,54
Resina 3.5	141,1	0,81
Resina 3.6	144,7	0,97
Resina 3.7	111,3	0,67
Resina 3.8	134,9	0,76
Resina 3.9	120,0	0,66

La Fig. 3b muestra el efecto del formador de poros en la composición de resina sobre la porosidad de los materiales carbonizados correspondientes. El sistema de reacción es Novolaca - Hexamina - Etilenglicol para los carbonos 3.1 a 3.9. La resina 3.1 es un ejemplo de referencia y no forma parte de la invención.

Tabla 3-3

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Carbono 3.1	473,2	0,26
Carbono 3.2	468,3	0,30
Carbono 3.3	592,2	0,48
Carbono 3.4	567,3	0,54
Carbono 3.5	579,6	0,88
Carbono 3.6	525,1	1,02
Carbono 3.7	469,3	1,13
Carbono 3.8	482,0	0,84
Carbono 3.9	524,8	1,06

Ejemplo 4.

Se mezcló una resina Novolaca industrial (N) en la cantidad de 100 partes en peso con una cantidad especificada

del formador de poros etilenglicol (EG) (véase la Tabla 4-1) a temperatura elevada y con agitación para potenciar la formación de una disolución transparente, que fue enfriada después a 65-70° C, donde se añadieron cantidades especificadas de hexamina (HA) y agente modificador (MA) - anilina (A) o urea (U).

Tabla 4-1

Nº	EG, partes en peso	HA, partes en peso	A, partes en peso	U, partes en peso	EG: N+HA+MA	CT, °C	RT, min.
1	246,4	13,2	10	-	2,0	91	35
2	288	24	20	-	2,0	80	50
3	246,4	13,2	-	10	2,0	103	75
4	288	24	-	20	2,0	103	60

La mezcla agitada resultante se calentó gradualmente a una velocidad tal para alcanzar la temperatura especificada (CT) en el tiempo de residencia especificado (RT) (Tabla 4-1). Después, la disolución viscosa se vertió como una corriente en 2-4 volúmenes de aceite mineral agitado y precalentado (110-115° C) que contenía 0,5% del aceite secante. La temperatura de la emulsión resultante cayó a 100-105° C, pero, con un calentamiento adicional, la reticulación se produjo a aproximadamente 105-110° C. Se aplicó un calentamiento adicional a la velocidad de aproximadamente 0,5° C por minuto hasta 150° C para completar el curado. Después de enfriar, las pequeñas bolas de resina fueron procesadas adicionalmente de la misma manera que en el Ejemplo 3. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales de los materiales carbonizados, carbonos 4.1 a 4.4 (800° C, dióxido de carbono fluyente) se comparan con los del carbono 3.5 en la Fig.4 y la Tabla 4-2.

Tabla 4-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Carbono 3.5	578,6	0,88
Carbono 4.1	612,6	0,77
Carbono 4.2	629,6	0,81
Carbono 4.3	648,1	0,73
Carbono 4.4	717,0	1,08

Ejemplo 5.

Una disolución transparente de 100 partes en peso de una resina Novolaca industrial en 327 partes en peso de formador de poros especificado (véase la Tabla 5-1) se calentó hasta 65-70° C, donde se añadieron 9 partes en peso de hexamina. La mezcla de reacción resultante se calentó gradualmente con agitación para alcanzar la temperatura de condensación última de 105-107° C en 75-80 minutos.

Tabla 5-1

Nº	Formador de poros, partes en peso	PCT, °C	RT, min
1	1,4-Butilenglicol, 327	105	85
2	Carbonato de 1,2-propileno, 327	108	70
3	Di(etilenglicol), 327	103	90
4	Tri(etilenglicol), 327	104	80
5	γ-Butirolactona, 191 - Agua, 11	106	60
6	Dimetilformamida, 278 - Agua, 5,5	120	100
7	N-metil-2-pirrolidinona, 327 - Agua, 5,5	122	80

Después, la disolución viscosa se vertió como una corriente en 2-4 volúmenes de aceite mineral agitado y precalentado (115-120° C) que contenía 0,5% del aceite secante. La temperatura de la emulsión resultante cayó a 110-115° C, pero con un calentamiento adicional se produjo la reticulación, normalmente a aproximadamente 120° C. El procesamiento adicional fue el mismo que en los Ejemplos 3 y 4. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales de los materiales carbonizados obtenidos calentando a 800° C, en flujo de dióxido de carbono o nitrógeno, carbonos 5.1 a 5.8, se presentan en la Fig. 5 y en la Tabla 5-2 y se comparan con los del carbono 3.7.

Tabla 5-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g	Densidad aparente, g/cm ³
Carbono 3.7	469,3	1,13	0,30
Carbono 5.1	586,0	0,57	0,47
Carbono 5.2	621,0	0,92	0,67
Carbono 5.3	556,4	0,37	0,76
Carbono 5.4	548,1	0,33	0,75
Carbono 5.5	498,5	0,27	0,73
Carbono 5.6	524,2	0,28	0,33
Carbono 5.7	511,8	0,28	0,33

Ejemplo 6.

- 5 Una disolución transparente de 100 partes en peso de una resina Novolaca industrial y 9 partes en peso de hexamina en 327 partes en peso del formador de poros de composición especificada (véase la Tabla 6-1) se procesó exactamente como en el Ejemplo 5.

Tabla 6-1

Nº	Di(etilenglicol), partes en peso	Etilenglicol, partes en peso	Agua, partes en peso
1	272,5	-	54,5
2	218	-	109
3	163,5	163,5	-

- 10 Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales de los materiales carbonizados obtenidos calentando a 800° C, en dióxido de carbono fluyente, se presentan en la Fig. 6 y la Tabla 6-2, carbonos 6.1 a 6.3, y se comparan con los del carbono 5.3.

Tabla 6-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Carbono 5.3	556,4	0,37
Carbono 6.1	561,2	0,39
Carbono 6.2	585,0	0,38
Carbono 6.3	606,1	0,58

Ejemplo 7.

- 15 Una disolución de reacción que contenía 100 partes en peso de una resina Novolaca industrial, 12 partes en peso de hexamina, 7 partes en peso de sulfato de cobre (II) anhidro, 190,4 partes en peso de etilenglicol y 33,6 partes en peso de monoetanolamina (catalizador y formador de poros) fue calentada gradualmente de 60 a 100°C en 35-40 minutos. Después, la disolución viscosa se vertió como una corriente en 2-4 volúmenes de aceite mineral agitado y precalentado (115-120° C) que contenía 0,5% del aceite secante. Después de la caída inicial en la temperatura de la emulsión resultante hasta 110-112° C, se aplicó un calentamiento adicional a la velocidad de 0,5° C por minuto hasta 150° C. Normalmente, la reticulación se produjo a 115-120° C. El procesamiento de la resina en pequeñas bolas fue el mismo que en los Ejemplos 3-6. La Fig. 7 y la Tabla 7 presentan distribuciones de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales de los carbonos derivados de esta resina y que contenía aproximadamente 5% en peso de cobre finamente disperso. El carbono 7.1 se preparó por tratamiento con calor de la resina a 800° C en dióxido de carbono fluyente. El carbono 7.2 se preparó por tratamiento con calor de la resina a 800° C en nitrógeno fluyente.

Tabla 7

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Carbono 7.1	479,3	0,55
Carbono 7.2	444,5	0,59

Ejemplo 8.

- 30 Se mezcló una resina Novolaca industrial en la cantidad de 100 partes en peso con 327 g de etilenglicol a temperatura elevada y con agitación para potenciar la formación de una disolución transparente, que se enfrió después a 65° C, donde se añadió hexamina en la cantidad de 9 partes en peso. La mezcla agitada resultante se

calentó brevemente hasta 70° C sólo para asegurar la disolución de la hexamina, y se vertió en 3 volúmenes de aceite mineral agitado y precalentado (190° C) que contenía 0,5% del aceite secante. La temperatura de la emulsión resultante cayó a 160° C, y casi inmediatamente (menos que en 1 min) se produjo la reticulación. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 175° C en 15 min para completar el curado. Después de enfriar, la resina en pequeñas bolas se separó del aceite por filtración y se procesó adicionalmente de una manera similar al Ejemplo 3. El gráfico de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales del carbono producido a partir de la resina resultante, reticulada bajo condiciones severas (Carbono 8, 800° C, dióxido de carbono) se comparan en la Figura 8 con las propiedades correspondientes del carbono (Carbono 3.7) derivado de la resina similar en composición, pero reticulada bajo condiciones suaves (Ejemplo 3, 7).

Ejemplo 9.

Se mezcló una resina Novolaca industrial en una cantidad de 100 partes en peso con 236 partes en peso de etilenglicol a temperatura elevada y con agitación para potenciar la formación de una disolución transparente, que fue enfriada después hasta 65° C, donde se añadió hexamina en una cantidad de 3 partes en peso y furfural en una cantidad de 15 partes en peso. La mezcla agitada resultante se calentó gradualmente hasta alcanzar 110° C en 1 hora, y la disolución viscosa se vertió en corriente en 3 volúmenes de aceite agitado y precalentado (120° C), que contenía 0,5% del aceite secante. Con un calentamiento adicional la reticulación se produjo a 140-145° C (en 15-20 min). Después de un calentamiento adicional para completar el curado (hasta 155° C en 20 min) y un enfriamiento, se separó por filtración la resina en pequeñas bolas y se procesó como se describe en los Ejemplos 3-6. Los parámetros de porosidad del carbono correspondiente se presentan en la Fig. 9.

Ejemplo 10.

Se mezcló una resina Novolaca industrial en una cantidad de 100 partes en peso con 218 partes en peso de etilenglicol a temperatura elevada y con agitación para potenciar la formación de una disolución transparente, que fue enfriada después hasta 65-70° C, donde se añadió hexamina (HA) en una cantidad de 9 partes en peso. La mezcla agitada resultante se calentó gradualmente a una velocidad tal para alcanzar 95-97° C en 70 min. Después, la disolución viscosa caliente se vertió en bandejas poco profundas, o bien hechas de o bien revestidas con un material inerte (p.ej., vidrio PyrexTM o metal revestido con una película de PTFE) que fueron selladas posteriormente para minimizar la pérdida de formador de poro. Las bandejas se pusieron en una estufa precalentada (100° C) adecuada. La temperatura dentro de la estufa fue elevada gradualmente hasta alcanzar 150° C en una hora y fue mantenida a este nivel durante otra hora. Después de enfriar, los bloques sólidos de resina resultantes se machacaron para dar partículas con un tamaño máximo de 1 cm. La resina machacada se lavó varias veces con agua caliente y se secó a 80-100° C en aire. La resina seca pudo ser molida, clasificada y carbonizada de una manera normal para producir carbono mesoporoso del tamaño de partícula deseado pero de forma irregular de las partículas. Si la resina se carboniza directamente después del machacado, sin lavar, la mesoporosidad del carbono resultante disminuye esencialmente. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales tanto de la resina como del material carbonizado (800° C, flujo de dióxido de carbono) se presentan en la Fig. 10. Se podrían aplicar procedimientos similares para la preparación en bloques de todas las demás resinas de la invención.

Ejemplo 11.

Una disolución de reacción que consistía en 100 partes en peso de una resina Novolaca industrial, 9 partes en peso de hexamina, 20 partes en peso de ácido bórico y 258 partes en peso de etilenglicol se calentó de 70 a 100° C en 45 min. La disolución viscosa se vertió en corriente en 3 volúmenes de aceite agitado y precalentado (105° C), que contenía 0,5% del aceite secante. Con un calentamiento adicional, el curado se produjo a alrededor de 110° C. Se aplicó un calentamiento adicional hasta 160° C en 30 min para completar el curado. Después de separar por filtración las pequeñas bolas de resina, se aplicó un tratamiento adicional antes de la carbonización de tres maneras diferentes:

1. - Sin tratamiento en absoluto.
2. - Varios lavados con agua caliente.
3. - Extracción con éter en un aparato Soxhlett.

Los gráficos de distribución de tamaños de poro de los carbonos resultantes 11.1 a 11.3 y otros parámetros se comparan en la Fig. 11 y la Tabla 11.

Tabla 11

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g	Contenido de B ₂ O ₃ , %	Densidad aparente, g/cm ³
Carbono 11.1	303,1	0,41	6,8	0,47
Carbono 11.2	410,0	0,79	5,3	0,36
Carbono 11.3	346,3	0,57	6,6	0,38

Ejemplo 12.

Una disolución que contenía 100 partes en peso de una resina Novolaca industrial (N), 194,4 partes en peso de una disolución transparente hecha de 27,54 partes en peso de melamina (M), 26,18 partes en peso de paraformaldehído (PF) y 140,68 partes en peso de etilenglicol (EG) y una cantidad especificada adicionalmente de etilenglicol (EG) (Tabla 12-1) se puso en una bandeja de vidrio, se selló, se puso en una estufa precalentada y se mantuvo a $140 \pm 5^\circ$ C durante 15 horas, aunque la gelificación se produce dentro de las primeras 2-3 horas. Después de enfriar la resina en bloque, se procesó adicionalmente como en el Ejemplo 10. Los gráficos de distribución de tamaños de poro y algunos parámetros estructurales tanto de las resinas como de los materiales carbonizados (800° C, flujo de dióxido de carbono) se presentan en la Fig. 12a, 12b y la Tabla 12-2.

Tabla 12-1

Nº	EG adicional, partes en peso	Σ EG/(N + M + PF)	Tiempo de gelificación, h
1	89,85	1,5	2,00
2	243,55	2,5	2,50
3	320,40	3,0	2,75
4	474,10	4,0	3,00

Tabla 12-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Resina 12.1	No porosa	No porosa
Resina 12.2	193,9	0,41
Resina 12.3	202,4	0,38
Resina 12.4	120,9	0,24
Carbono 12.1	436,2	0,24
Carbono 12.2	608,8	0,53
Carbono 12.3	612,8	0,77
Carbono 12.4	577,4	0,49

Ejemplo 13.

Se disolvió una resina Novolaca industrial (N) en la cantidad de 100 partes en peso en una cantidad especificada de etilenglicol (EG). La disolución de 10 partes en peso de Resorcinol (R) o Hidroquinona (Hq) en 30 partes en peso de EG se añadió a la disolución de Novolaca junto con 12 partes en peso de Hexamina (HA). La disolución de reacción resultante se calentó hasta una temperatura especificada durante un tiempo especificado (Tabla 13-1), se vertió en un aceite caliente agitado (120° C) que contenía 0,5% del aceite secante y se procesó adicionalmente como se describe en los Ejemplos 3-6. Las propiedades de los carbonos derivados de las resinas así obtenidas se comparan con las propiedades de los carbonos 3.2 y 3.4 en la Fig. 13 y la Tabla 13.2.

Tabla 13-1

Nº	EG, partes en peso	R, partes en peso	Hq, partes en peso	Σ EG N + HA + R(Hq)	Temp. disol. última, °C Tiempo de residencia, min
1	122,5	10	-	1,25	90 / 40
2	183,5	-	10	1,75	103 / 60

Tabla 13-2

	Área BET, m ² /g	Volumen de poro (P/ P ₀ =0,98), cm ³ /g
Carbono 3.2	468,3	0,30
Carbono 3.4	567,3	0,54
Carbono 13.1	754,9	0,57
Carbono 13.2	676,1	0,94

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de carbono mesoporoso, método que comprende:

condensar un componente nucleófilo que es un compuesto fenólico o un prepolímero de condensación de fenol y formaldehído y opcionalmente con uno o más reactivos modificadores seleccionados de hidroquinona, resorcinol, urea, aminas aromáticas, aminas heteroaromáticas, melamina y melamina hidroximetilada con un agente de reticulación electrófilo seleccionado de formaldehído, paraformaldehído sólido, furfural, hexametilentetramina, melamina y melamina hidroximetilada, en disolución en presencia de un formador de poros seleccionado del grupo que consiste en un diol, un diol-éter, un éster cíclico, un éster cíclico sustituido, una amida lineal sustituida, una amida cíclica sustituida, un aminoalcohol y una mezcla de cualquiera de los anteriores con agua para formar una resina, estando presente el formador de poros en una cantidad eficaz para comunicar mesoporosidad a la resina, observable en el carbono mesoporoso resultante por poros de tamaño entre 2 y 50 nm medidos por análisis BET de adsorción de nitrógeno;

retirar el formador de poros de la resina porosa a temperaturas por debajo de 100° C después de la condensación lavando con agua o por destilación a vacío; y

carbonizar la resina por calentamiento en una atmósfera inerte hasta una temperatura de al menos 600° C.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el componente nucleófilo es una novolaca de fenol-formaldehído.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el reactivo modificador es anilina, melamina o melamina hidroximetilada.

4. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además incorporar heteroátomos en la estructura de la resina.

5. El método de la reivindicación 4, que comprende incorporar heteroátomos metálicos en la resina disolviendo una sal metálica en el formador de poros.

6. El método de la reivindicación 4, que comprende incorporar heteroátomos no metálicos en la resina añadiendo un precursor orgánico que contiene los heteroátomos al formador de poros antes de reticular la resina.

7. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el formador de poros es etilenglicol.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el formador de poros se selecciona del grupo que consiste en 1,4-butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, γ -butirolactona, carbonato de propileno, dimetilformamida, *N*-metil-2-pirrolidona y monoetanolamina.

9. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que hay al menos 120 partes en peso del formador de poros por 100 partes en peso del componente nucleófilo.

10. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que se disuelve en el formador de poros como agente de reticulación electrófilo hexamina a una concentración de al menos 9 partes en peso por 100 partes en peso de la novolaca.

11. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el formador de poros se retira de la resina antes de la carbonización lavando dicha resina con agua por debajo de 100°C.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el formador de poros se retira de la resina antes de la carbonización por destilación a vacío a una temperatura por debajo de 100° C.

13. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la resina se carboniza a una temperatura de 600° C en adelante en una atmósfera seleccionada el grupo que consiste en dióxido de carbono, nitrógeno y argón.

14. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además activar el carbono en vapor por encima de 750° C o en dióxido de carbono por encima de 800° C.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende además activar el carbono calentándolo en dióxido de carbono por encima de 800° C.

16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende además activar el carbono calentándolo en aire por encima de 400° C.

17. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el carbono contiene macroporos, mesoporos de tamaño de poro entre 2 y 50 nm y microporos con un tamaño medio de poro entre 0,6 y 2 nm.

18. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la disolución de reacción se calienta hasta que se ha producido un grado limitado de reticulación para producir una disolución líquida de resina parcialmente reticulada, el

líquido parcialmente reticulado se vierte en un líquido inmiscible que es un aceite y que contiene un agente dispersante, y la mezcla se agita hasta que el polímero parcialmente reticulado se conforma en pequeñas bolas que se retiran del líquido inmiscible para formar pequeñas bolas de resina.

- 5 19. El método de la reivindicación 18, en el que el componente nucleófilo, que es una novolaca de fenol-formaldehído, y el agente de reticulación electrófilo, que es hexamina, se disuelven en el formador de poros, que es etilenglicol, aumentando suavemente la temperatura hasta 100-105° C, la disolución resultante se dispersa en el aceite mineral a aproximadamente la misma temperatura, y la temperatura se eleva gradualmente hasta 150-160° C para completar la reticulación de la resina.
- 10 20. El método de la reivindicación 18 o 19, en el que el tamaño de partícula de las pequeñas bolas de resina porosa formadas está entre 5 y 2000 μm .

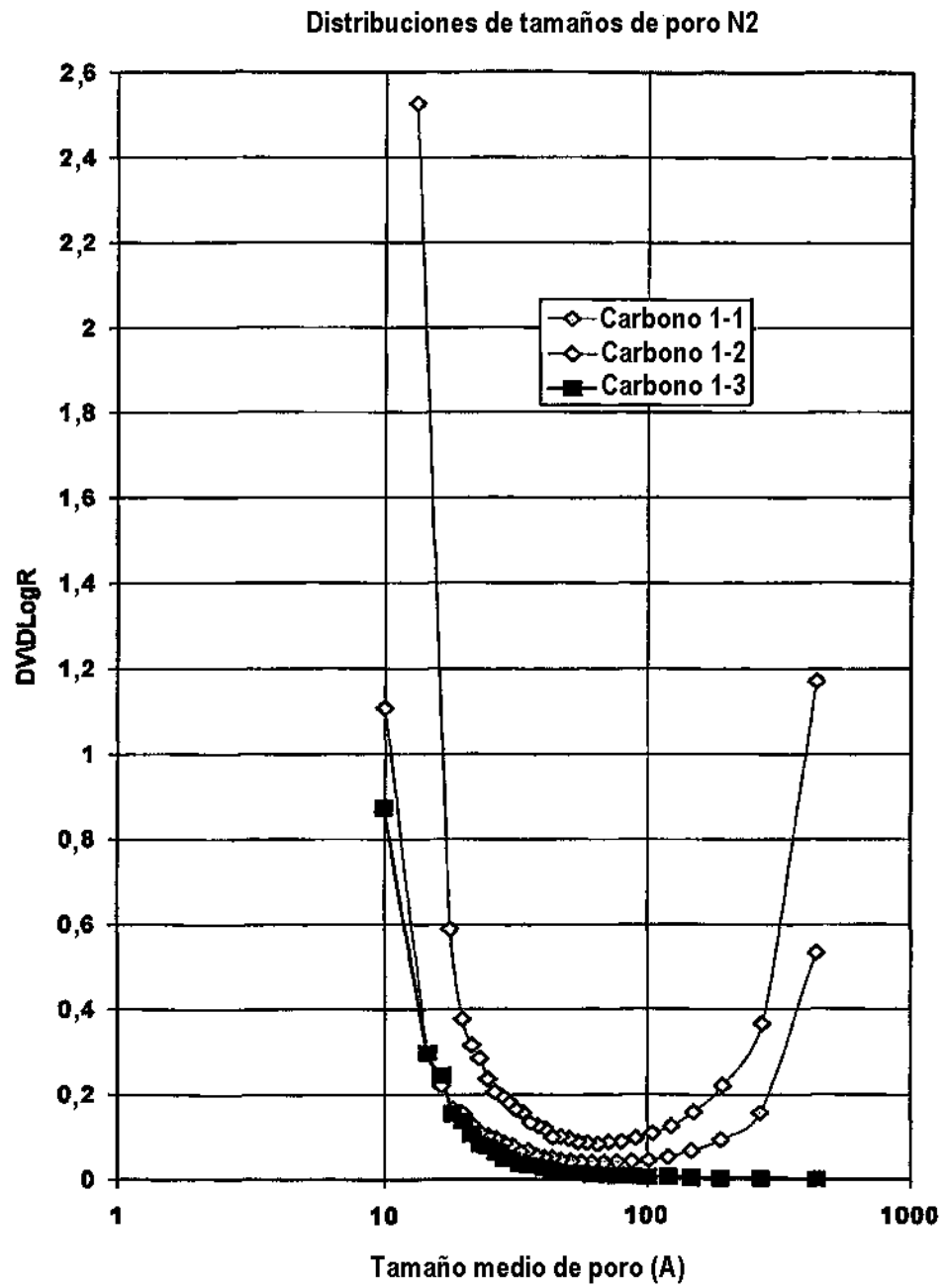


Fig. 1. Efecto del contenido de formador de poros en la composición de resina sobre la porosidad del material carbonizado derivado. Sistema de reacción Fenol - Formaldehído - Etilenglicol - Ácido sulfúrico.

Distribuciones de tamaños de poro N2

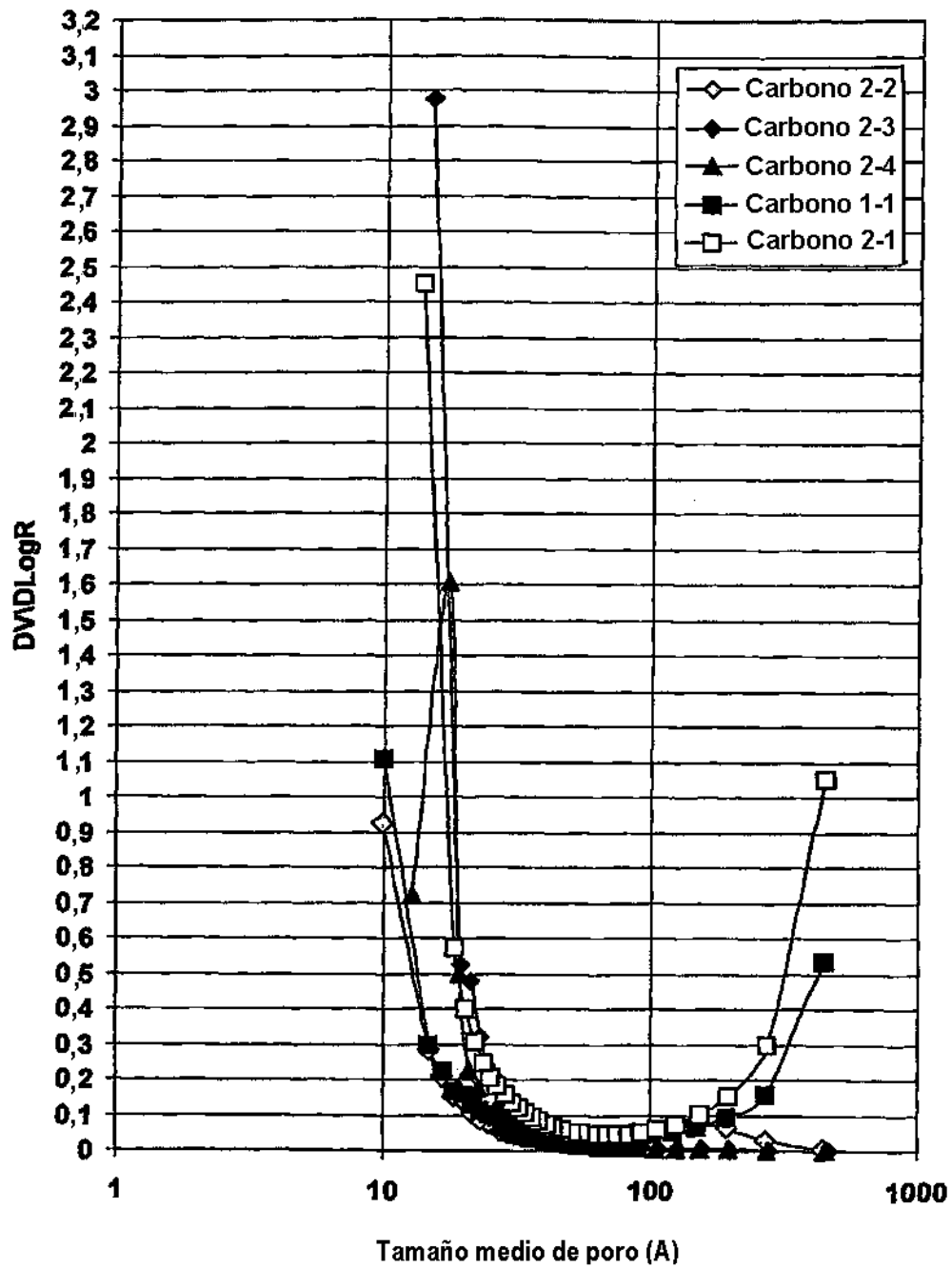


Fig. 2. Efecto del contenido de anilina en la composición de resina del sistema de reacción Fenol - Anilina - Formaldehído - Etilenglicol - Ácido sulfúrico sobre la porosidad de carbonos derivados

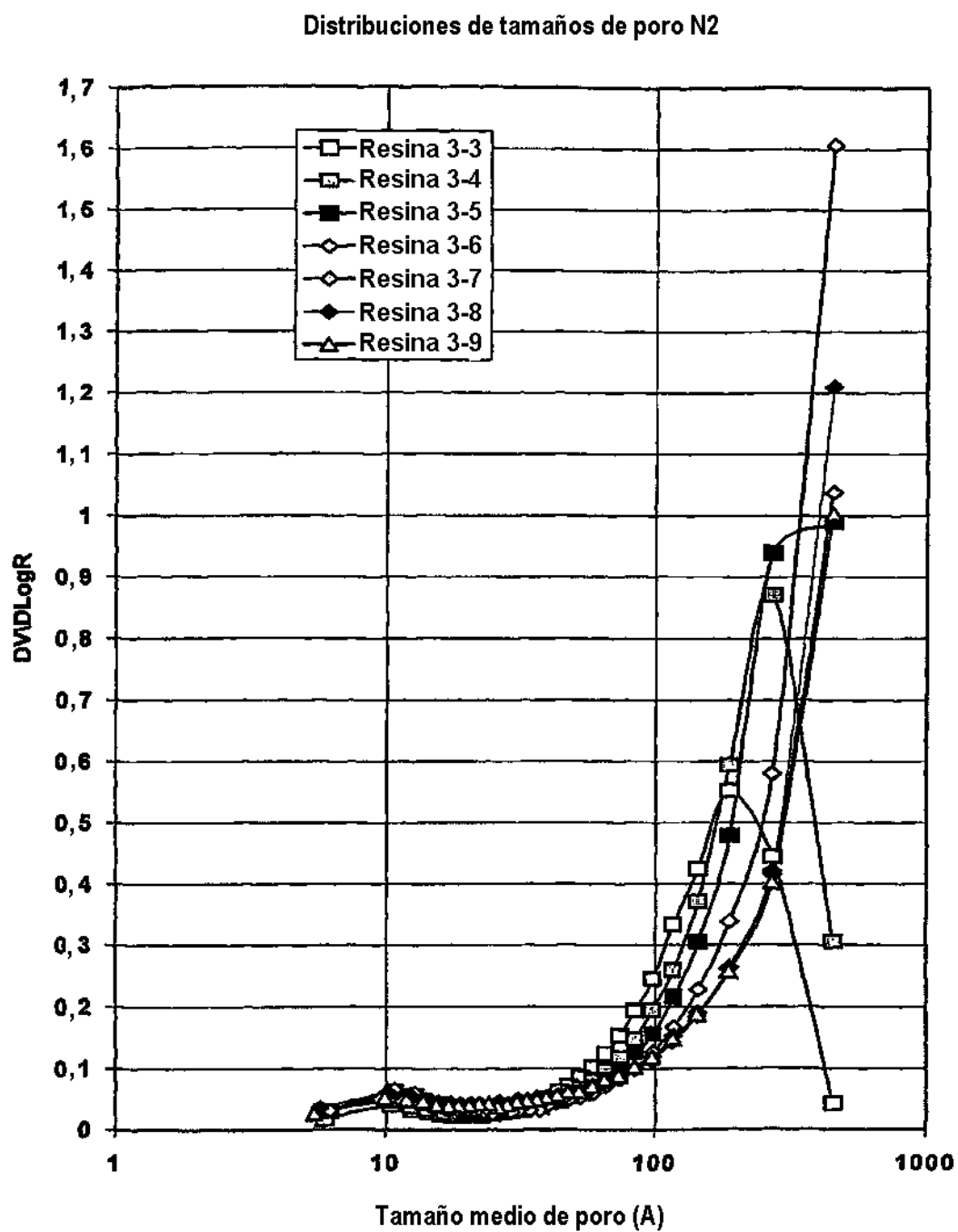


Fig. 3a. Efecto del contenido de formador de poros sobre la porosidad de resinas fenólicas. Sistema de reacción Novolaca - Hexamina - Etilenglicol.

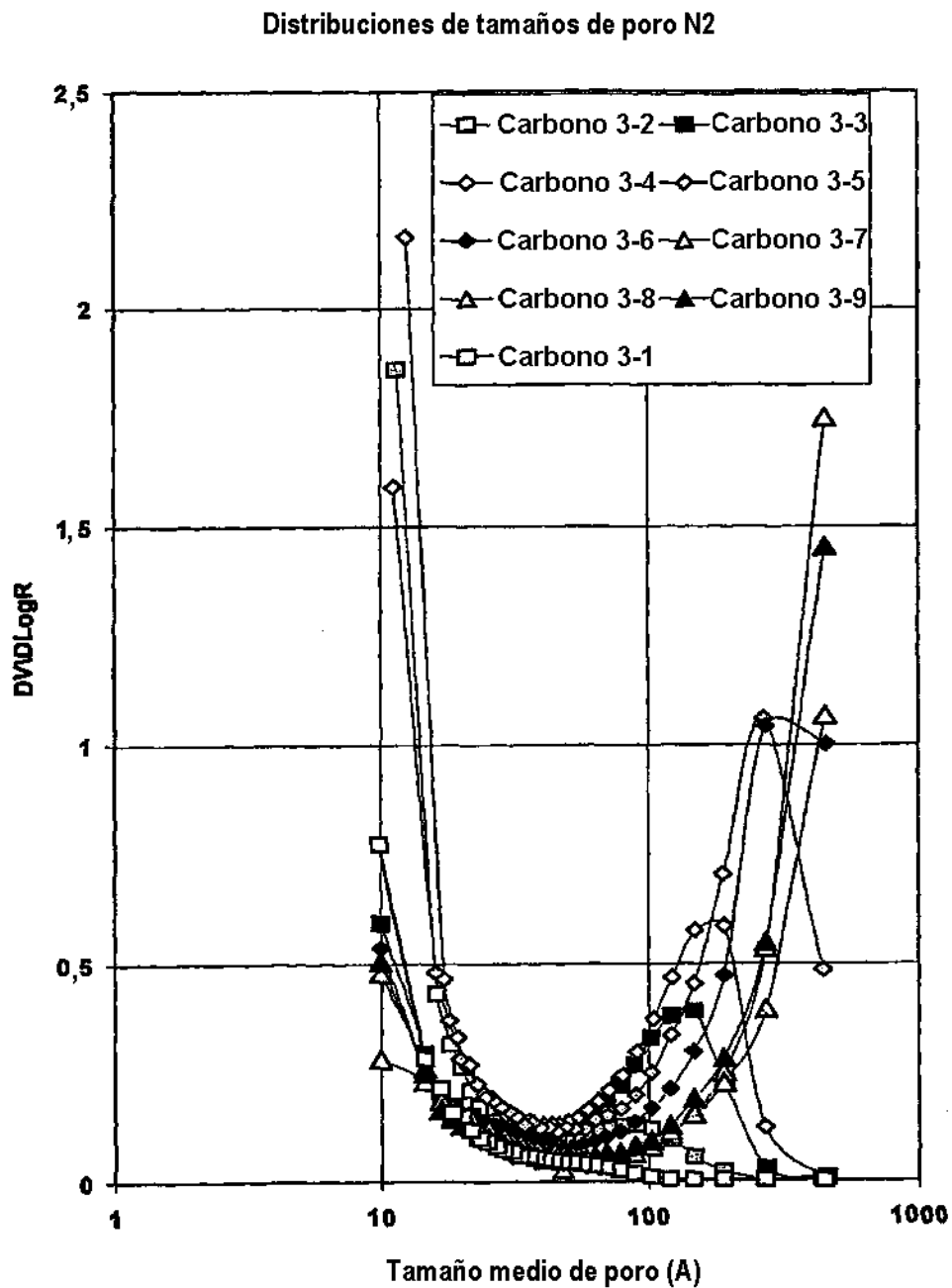


Fig. 3b. Efecto del formador de poros en la composición de resina sobre la porosidad de los materiales carbonizados correspondientes. Sistema de reacción Novolaca - Hexamina - Etilenglicol.

Distribuciones de tamaños de poro N2

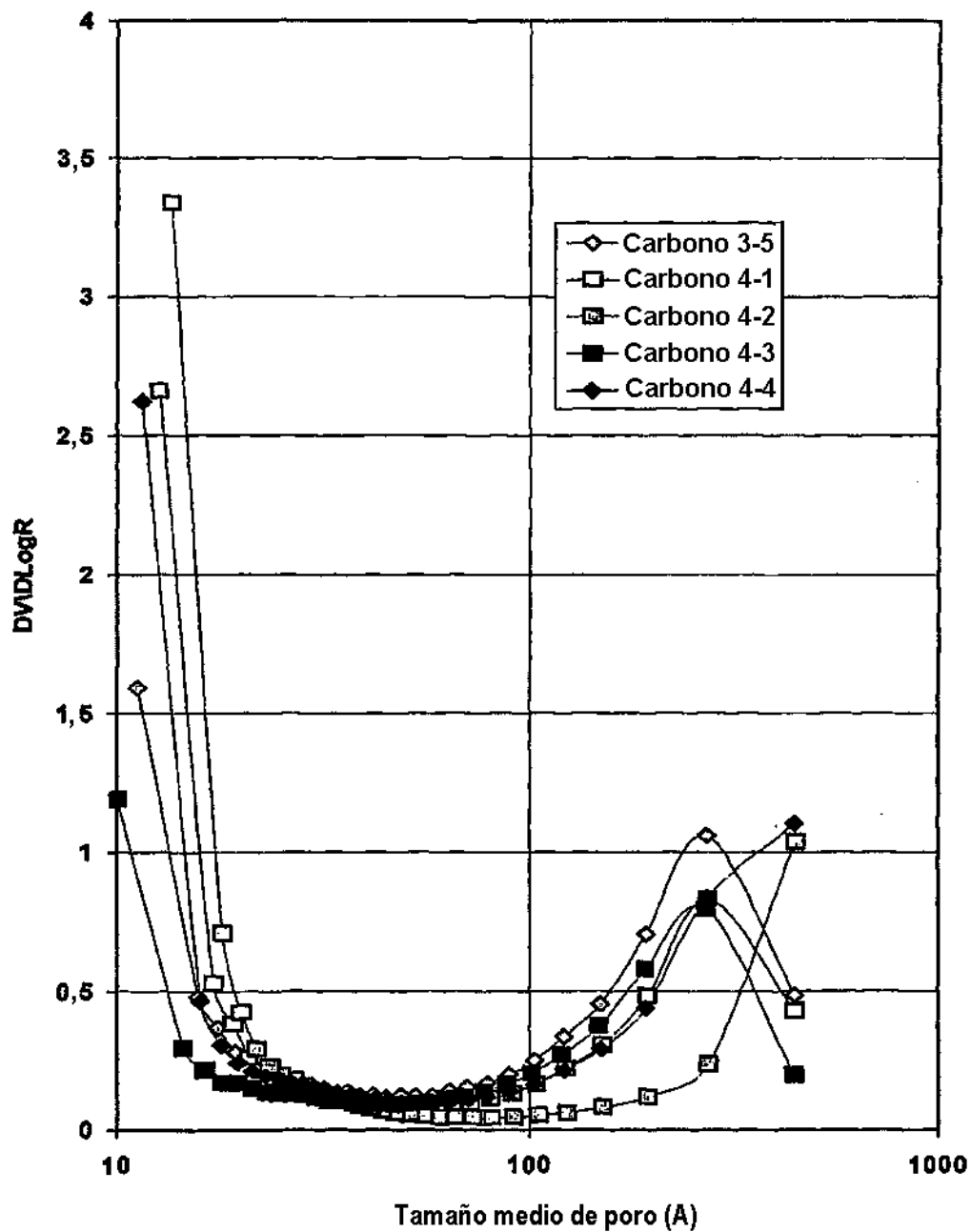


Fig. 4. Efecto de las adiciones de Anilina o Urea a las composiciones de resina de sistemas de reacción Novolaca - Hexamina - Etilenglicol sobre la porosidad de los carbonos resultantes

Distribuciones de tamaños de poro N2

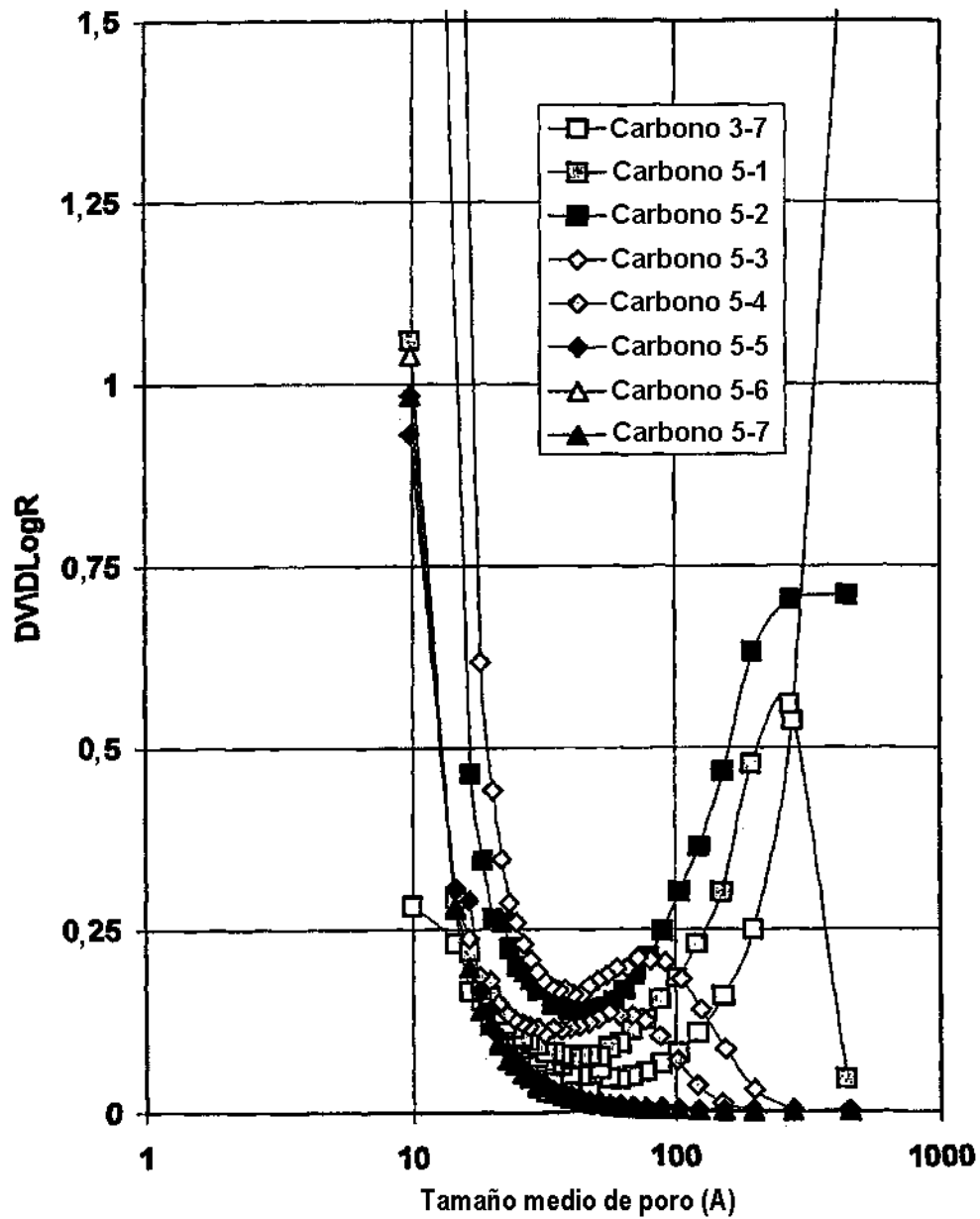


Fig. 5. Efecto de la naturaleza del formador de poros sobre la porosidad de los carbonos derivados de las resinas de sistemas de reacción Novolaca - Formador de poros - Hexamina

Distribuciones de tamaños de poro N2

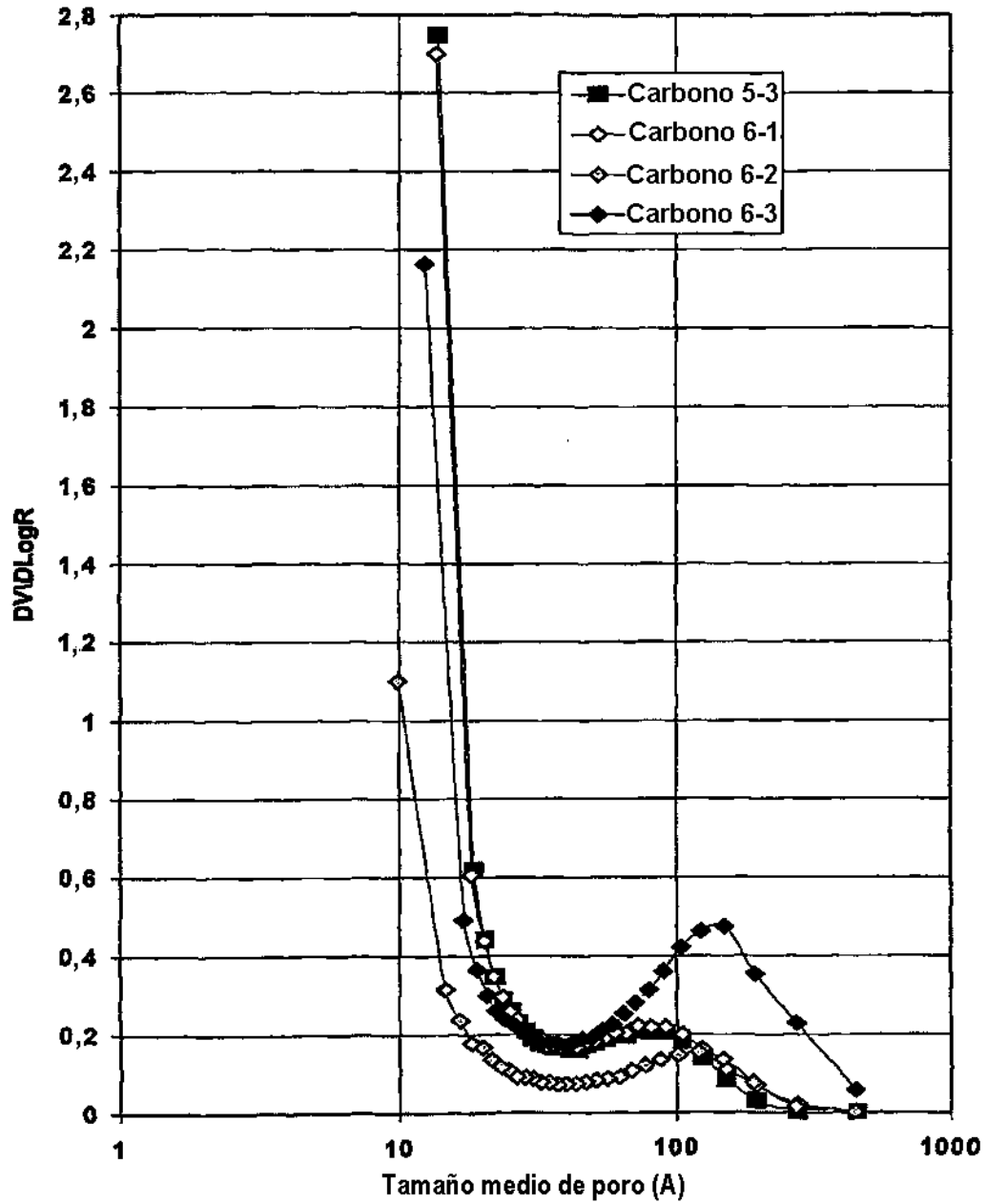


Fig. 6. Efecto de la modificación del formador de poros con otros disolventes en las composiciones de resina basadas en Novolaca y Hexamina sobre la porosidad de los carbonos derivados

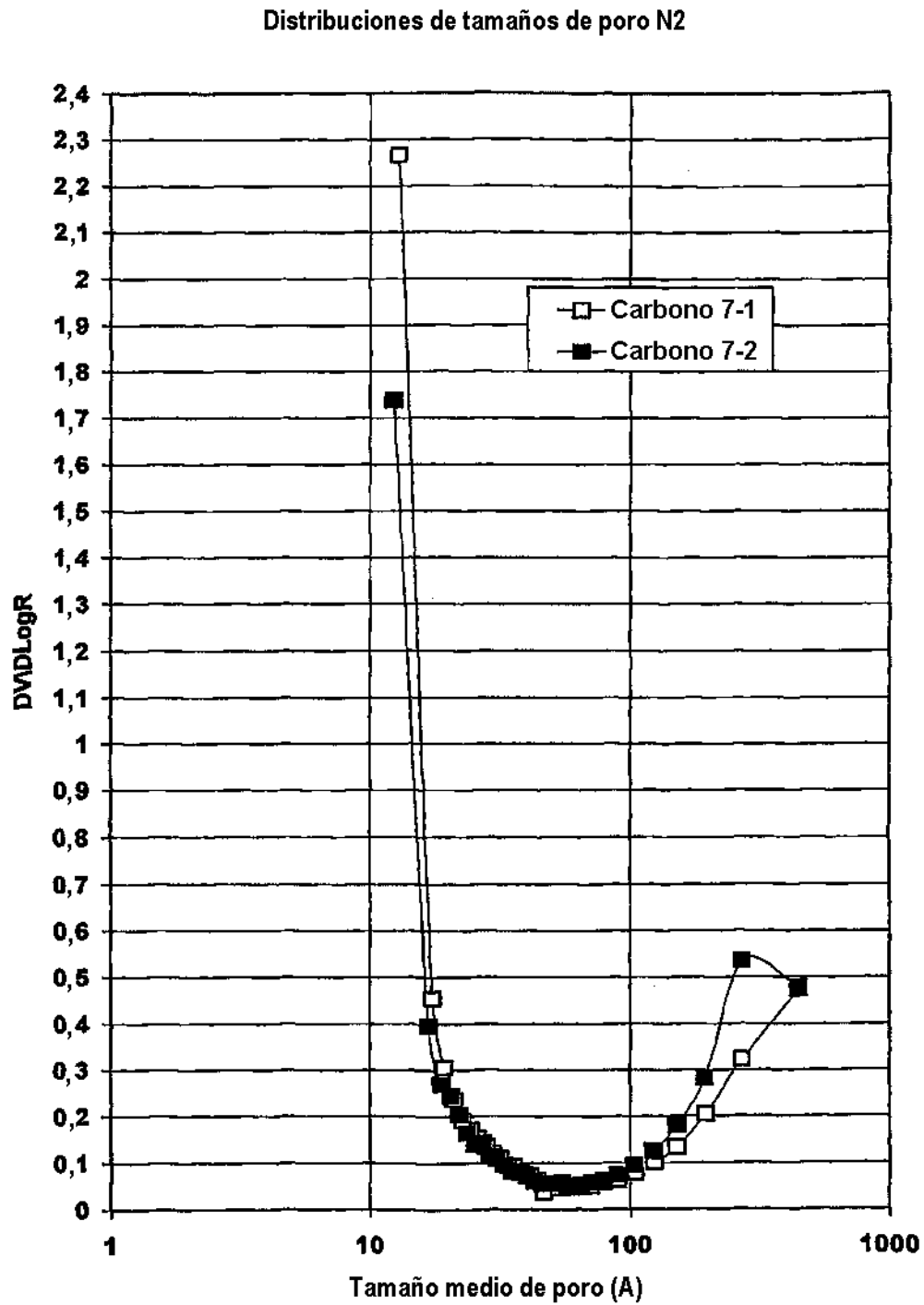


Fig. 7. Efecto del procedimiento de carbonización sobre la porosidad de los carbonos derivados de resina que contiene cobre

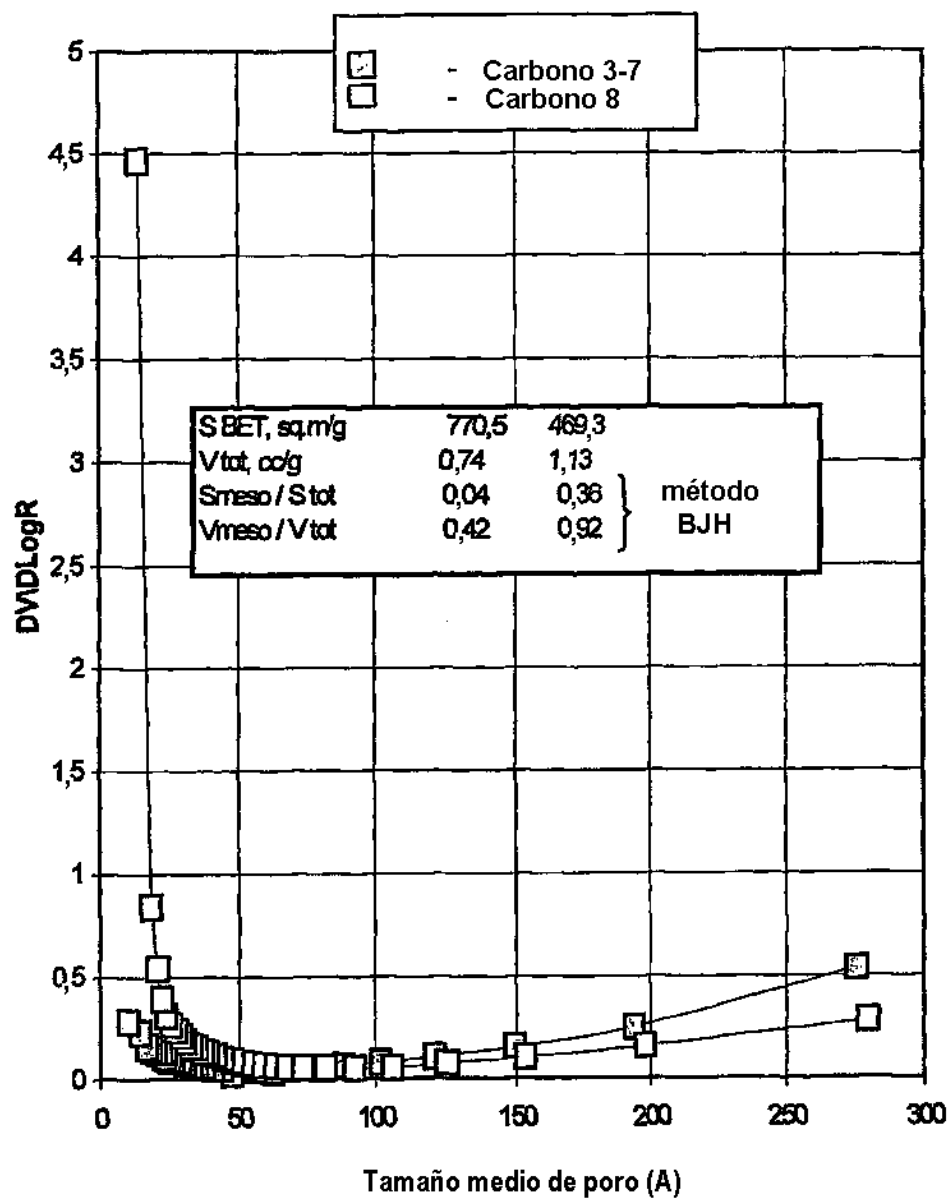


Fig. 8. Efecto de las condiciones de reticulación de la resina sobre la porosidad de los carbonos derivados

Distribuciones de tamaños de poro N2

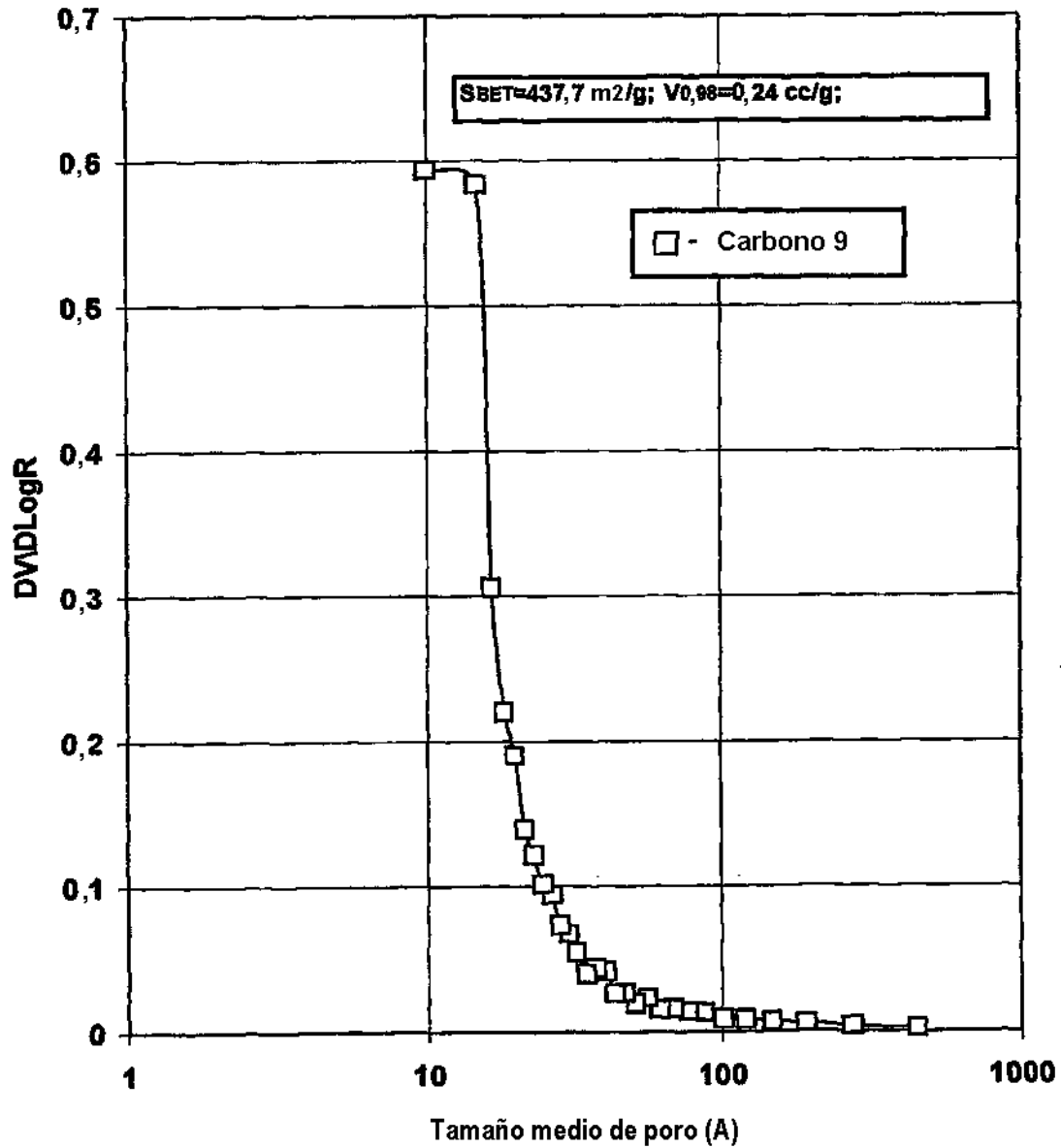


Fig. 9. Porosidad de carbono derivado de la resina del sistema de reacción Novolaca - Hexamina - Furfural - Etilenglicol

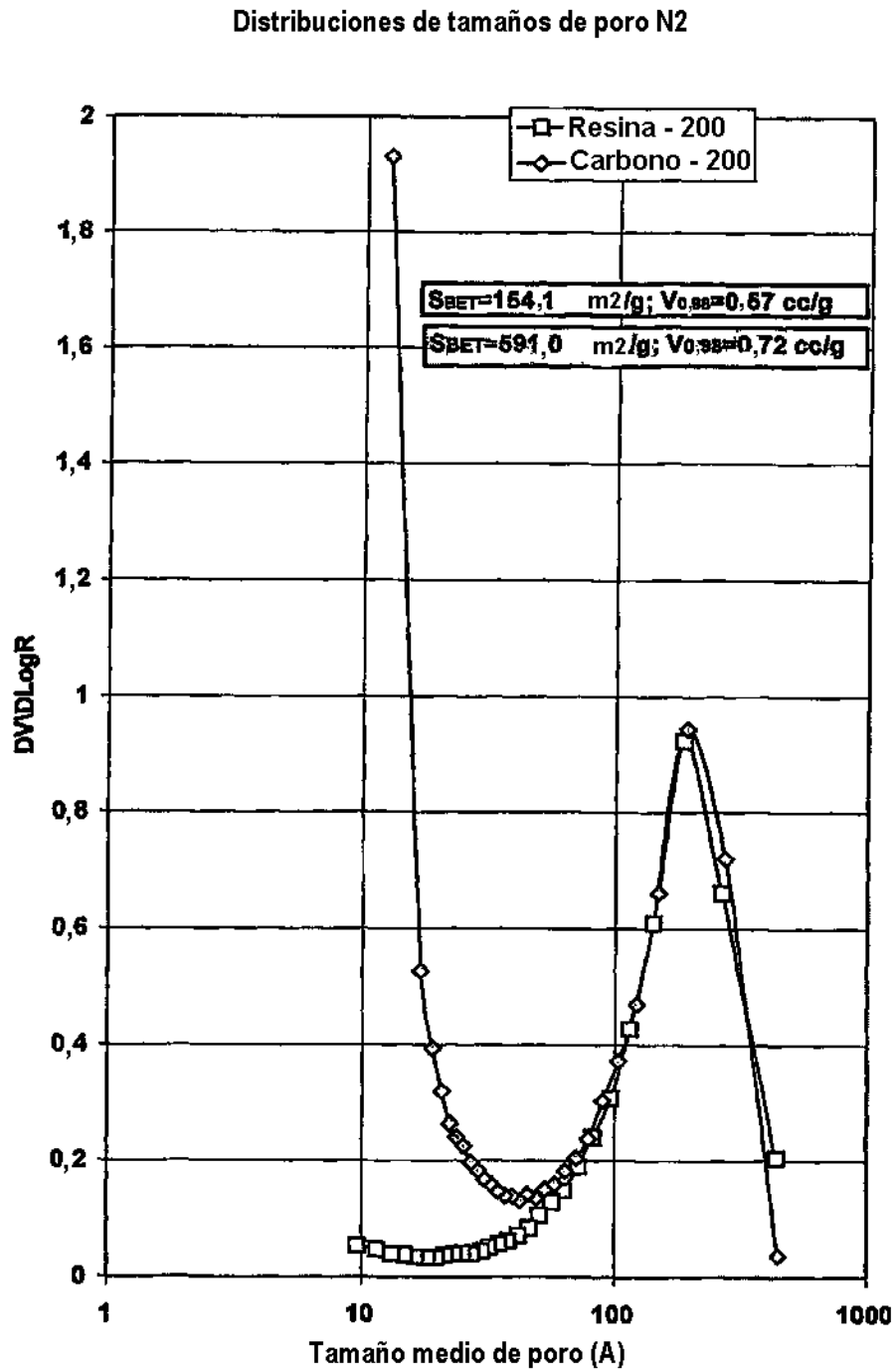


Fig. 10. Parámetros de porosidad de la resina preparada en bloque (sistema de reacción Novolaca - Hexamina - Etilenglicol) y carbono derivado

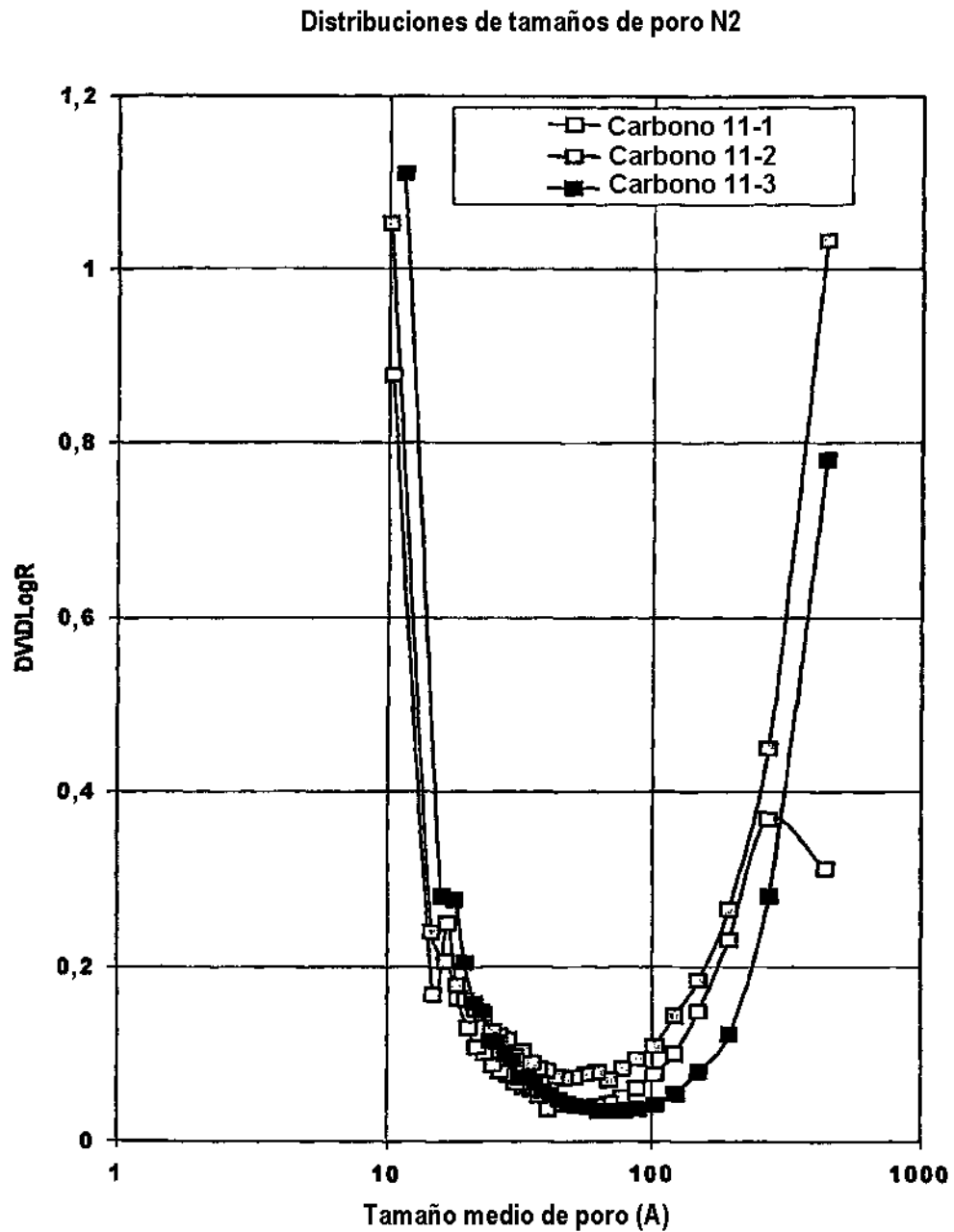


Fig. 11. Efecto de diferentes procesamiento de la resina del sistema de reacción Novolaca - Hexamina - Etilenglicol - Ácido bórico sobre la porosidad de los carbonos derivados.

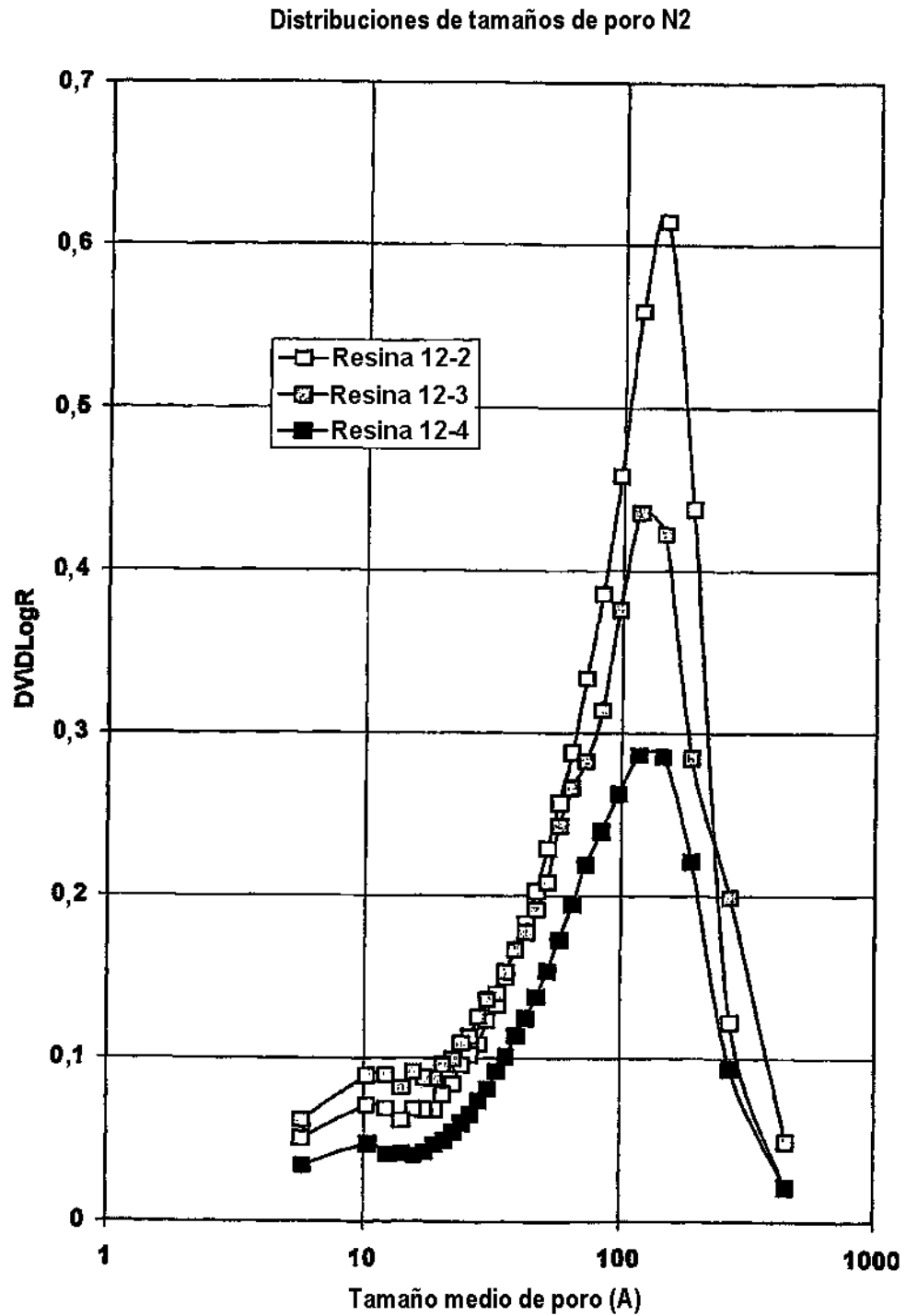


Fig. 12a. Efecto del contenido de etilenglicol en la composición de resina en bloque sobre la porosidad de la resina, sistema de reacción Novolaca - Melamina - Formaldehído - Etilenglicol

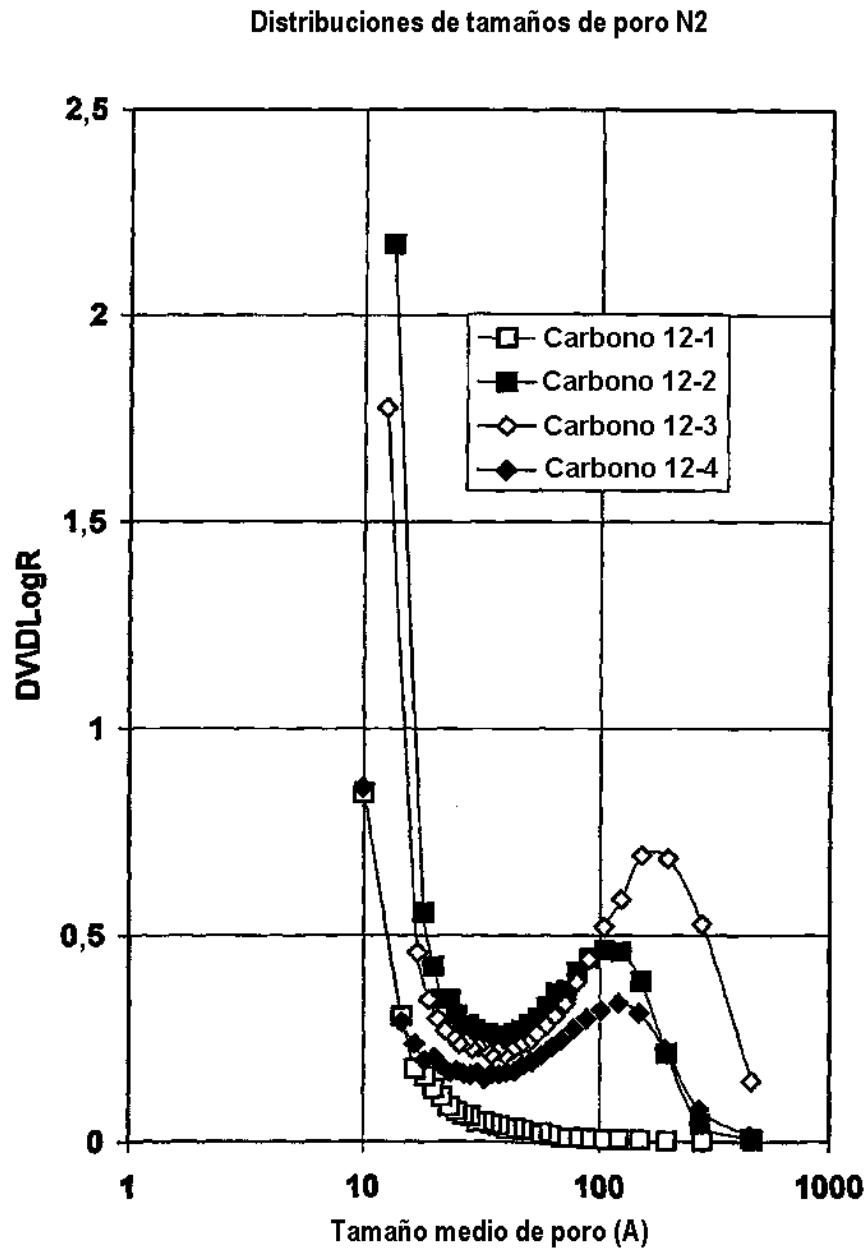


Fig. 12b. Efecto del contenido de EG en la composición de las resinas preparadas en bloques y del sistema de reacción Novolaca - Melamina - Formaldehído - Etilenglicol sobre la porosidad de los carbonos derivados.

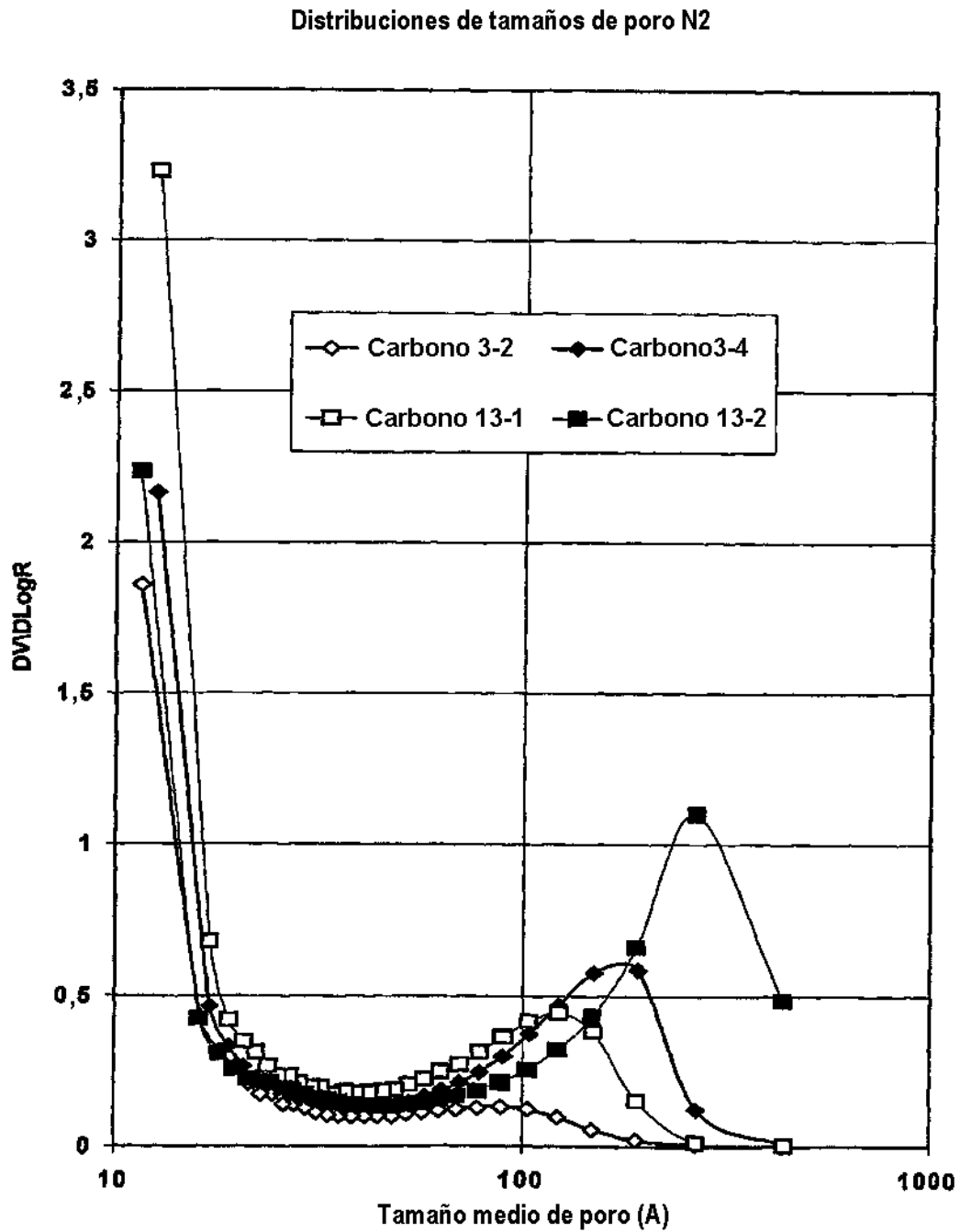


Fig. 13. Comparación de la porosidad de carbonos derivados de los sistemas de reacción Novolaca - Hexamina - Etilenglicol, Novolaca - Resorcinol - Hexamina - Etilenglicol y Novolaca - Hidroquinona - Hexamina - Etilenglicol