

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 599**

51 Int. Cl.:

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2001 E 01969599 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 1309401**

54 Título: **Uso de un adsorbente para la retirada de constituyentes líquidos, gaseosos y/o disueltos de una corriente de un proceso**

30 Prioridad:

18.08.2000 NL 1015961

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.02.2013

73 Titular/es:

**VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES
SUPPORT (100.0%)
1 Place Montgolfier Immeuble L'Aquarène
94410 SAINT-MAURICE, FR**

72 Inventor/es:

**VAN STRIEN, CORNELIS, JOHANNES,
GOVARDUS y
SCHOMAKER, ELWIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 599 T3

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

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere al uso de un adsorbente para la retirada de constituyentes líquidos, gaseosos y/o disueltos de una corriente de un proceso.

5 Tal uso es generalmente conocido y ampliamente empleado en ingeniería química. Un ejemplo bien conocido es el uso de una columna cargada con carbón activado para la retirada de, supongamos, hidrocarburos aromáticos y/o clorados de una corriente de un proceso. Una vez que el carbón activado de la columna se ha saturado, se sustituye generalmente por carbón activado nuevo, mientras que el carbón saturado se vuelve a activar. Mientras tanto, se ha encontrado que varios adsorbentes sintéticos pueden regenerarse varias veces con, supongamos, vapor.

10 La principal desventaja del procedimiento conocido es que está expuesto a ciertos contaminantes inorgánicos que se encuentran comúnmente en concentraciones muy pequeñas, en, supongamos, las aguas subterráneas que han de tratarse, tales como compuestos de hierro, manganeso, calcio y magnesio, que por sí mismos no son nocivos y por tanto no necesitan retirarse, aun que sin embargo, con el tiempo, pueden conducir a la obstrucción del adsorbente porque una parte sustancial de su superficie estará cubierta con dichos contaminantes. Para superar el problema mencionado anteriormente, se ha propuesto en el documento de patente WO 94/03249, que en vez de partículas con propiedades adsorbentes, se usen partículas con propiedades de extracción. Las partículas extractoras con un tamaño de partículas en el intervalo de 0,1 a 10 mm tienen en poros con un diámetro de 0,01 a 50 µm con un líquido para extracción inmovilizado allí dentro.

20 Aunque se pueden lograr mejores resultados con estas partículas, especialmente después de un uso a largo plazo, que con los adsorbentes bien conocidos, debido a que las partículas extractoras no muestran tendencia a obstruirse, o una tendencia mucho menor, la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes, especialmente cuando la concentración total de los constituyentes que han de retirarse no es superior a aproximadamente 100 ppm, por lo general es mayor que la de las partículas extractoras sintéticas descritas anteriormente. Por consiguiente, una columna que contiene adsorbentes tales como carbón activado puede ser mucho menor en tamaño que una columna cargada con partículas extractoras sintéticas, para lograr el mismo resultado.

25 Un ejemplo de un método para la extracción de metales tóxicos contaminantes disueltos en diluciones acuosas diluidas, usando microesferas fabricadas de un material polimérico, los poros de las cuales están cargados con un extractor químico líquido, se muestra en el documento WO 91/05859A1.

30 Una solicitud más antigua del solicitante, el documento de patente EP 076 1304, describe el uso de un polvo granulado sintético para la retirada de constituyentes líquidos, gaseosos y/o disueltos de una corriente de un proceso. El polvo granulado del documento de patente EP 076 1304 está fabricado de un polímero poroso con un líquido para extracción allí dentro.

Sin embargo, todavía existe una gran necesidad de un adsorbente que combine las ventajas de una mayor capacidad y una tendencia inferior a la obstrucción, tal como se presenta en partículas sintéticas extractoras.

35 La invención proporciona ahora el uso de un adsorbente para la retirada de constituyentes líquidos, gaseosos y/o disueltos de una corriente de un proceso, que resuelve completamente o en su mayor parte los problemas que se producen cuando se usan los adsorbentes conocidos.

40 La invención consiste en un procedimiento para la retirada de constituyentes líquidos, gaseosos y/o disueltos de una corriente de un proceso, que comprende poner en contacto la corriente del proceso con un material poroso adsorbente, caracterizado porque dicho material poroso adsorbente está fabricado de una matriz polimérica porosa, un adsorbente poroso incorporado en dicha matriz polimérica y un líquido para extracción.

El tanto por ciento en peso de dicho adsorbente es desde 20 hasta 60% en peso del contenido total de sólidos.

45 Al menos 90% en volumen de los poros de dicho adsorbente están cargados con el líquido para extracción, y el líquido para extracción está inmovilizado en dicho material poroso. El cociente en peso entre dicho adsorbente y el líquido para extracción está en el intervalo de 1/10 a 2/1, y la afinidad entre dicho adsorbente y dichos constituyentes que han de retirarse de la corriente del proceso es mayor que la afinidad entre dichos constituyentes y el líquido para extracción.

Los líquidos para extracción se usan para extraer constituyentes disueltos o para absorber constituyentes gaseosos.

50 Los líquidos elegibles para usar como líquido para extracción son conocidos por el experto. En el caso de una extracción líquido/líquido, éstos son generalmente líquidos con una solubilidad mínima en el medio que ha de someterse a la extracción. Como norma, la solubilidad de estos líquidos en el medio que ha de someterse a la extracción no es superior a 100 g por 1000 ml.

El efecto de cargar los poros con líquido para extracción es que cuando se usa un adsorbente poroso tal como carbón activado, su superficie activa ya no es, o ya no es virtualmente, objeto de desactivación. Sorprendentemente, se ha encontrado en relación a esto, que las propiedades adsorbentes de esta superficie permanecen intactas

completamente o en su mayor parte, a pesar de estar cubierta completamente o en su mayor parte con líquido para extracción. Ya que la capacidad de extracción del líquido para extracción permanece completamente intacta, serán suficientes plantas de tratamiento de residuos más pequeñas para el uso propuesto ahora.

5 Cuando se usa un adsorbente que se ha incorporado en un material poroso de una composición diferente, el material con la composición diferente será generalmente una matriz polimérica de la misma composición que la descrita en el documento de patente WO 94/03249. En ese caso, se da preferencia a un material poroso en el que el tanto por ciento en peso de adsorbente calculado sobre el contenido total de sólidos es desde 20 hasta 60% en peso.

10 Los adsorbentes elegibles para usar conforme a la invención se seleccionan del grupo de carbón activado, zeolitas, poliestireno reticulado sulfonado carbonizado, y poliestireno reticulado.

15 Cuando el adsorbente se incorpora en un material poroso, se da preferencia a un material obtenido disolviendo un polímero en uno o más compuestos líquidos y miscibles, a una temperatura por encima de la temperatura crítica superior de separación de fases T_c, en presencia de 20 a 60% en peso, calculados sobre el contenido total de sólidos, de un material con propiedades adsorbentes, que es sólido a dicha temperatura, seguido de una disminución de la temperatura y la formación de una fibra, película, granulado o polvo a partir del polímero cargado con los compuestos líquidos, seguido opcionalmente de la retirada de al menos parte del líquido de allí dentro, y de recarga o carga completa con un líquido para extracción hasta al menos 10% del volumen de los poros.

Los resultados óptimos se logran con un cociente en peso entre el adsorbente y el líquido para extracción en el intervalo de 1/10 a 2/1.

20 El líquido para extracción adecuado para el uso conforme a la invención, es un líquido que tiene la afinidad más alta posible por los constituyentes orgánicos que han de extraerse. Desde luego, este líquido debe ser virtualmente insoluble en la disolución acuosa que ha de tratarse, y debe estar inmovilizado en el material poroso de tal modo que sea incapaz de fluir desde los poros. Conforme a la invención, se han logrado resultados óptimos usando queroseno y un ftalato de dialquilo con un grupo alquilico que tiene de 8 a 16 átomos de carbono.

25 Los ejemplos de polímeros en los que puede ser incorporado el adsorbente son: polietileno obtenido a baja presión, polietileno obtenido a alta presión, polipropileno, poliestireno, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-butadieno, poli(4-metil-1-penteno), y polibuteno. Los resultados óptimos se han logrado usando polímeros basados en poliolefina. En ese caso, se da preferencia al uso de un material poroso basado en polipropileno.

30 El material poroso combinado de este modo puede usarse en forma de una fibra, película, granulado o polvo, dándose preferencia al uso en forma de un granulado o polvo con un diámetro medio de partículas de 0,1 a 10 mm. En esta forma, el material se introduce generalmente en una columna como material de empaquetado. Tan pronto como la concentración del constituyente que ha de extraerse ha alcanzado un cierto valor en la corriente del proceso que sale de la columna, se detiene el suministro de la corriente del proceso, y la corriente del proceso se pasa a una columna conectada en paralelo. Mientras tanto, el material saturado con el constituyente que ha de extraerse puede regenerarse.

Los parámetros principales que determinan la eficacia de una columna cargada con partículas con un medio líquido para extracción inmovilizado en ellas, son la constante de equilibrio de la distribución de la sustancia que ha de extraerse sobre la fase continua que ha de extraerse y la fase inmovilizada y la velocidad de transferencia de masa.

40 Sobre la base de los ejemplos siguientes, se mostrará que no hay, o virtualmente no hay, pérdida de capacidad de los adsorbentes cargados con aceite en relación con los adsorbentes sin ningún aceite incorporado, mientras que el riesgo de una potencial obstrucción ha desaparecido virtualmente. Comparando la eficacia de dos columnas, una de las cuales está cargada con partículas sintéticas extractoras sin adsorbente, mientras que la otra está cargada con partículas sintéticas extractoras con adsorbente, se muestra además que en una columna que contiene las últimas partículas llevó mucho más tiempo hasta que se produjo la saturación.

Preparación de adsorbentes cargados con aceite adecuados para usar conforme a la invención.

50 En un rotavapor a vacío, los poros de varios adsorbentes se cargaron con aceite, añadiendo tanto aceite cada vez en proporción con el volumen de poros del adsorbente en cuestión. La carga tuvo lugar a una temperatura de 70°C y a una presión inferior a 50 mbar. El tiempo de carga fue muy dependiente del tipo de adsorbente y la presión seleccionada, y varió de 30 minutos a 12 horas.

Se seleccionó ftalato de diisodécilo como aceite, y los adsorbentes seleccionados fueron:

Ambersorb[®] 563, microesferas esféricas negras con una superficie específica de 550 m²/g (de Rohm and Haas Co.), carbón activado SA Super[®] (de Norit), y

ES 2 396 599 T3

XAD-4[®] (de Rohm and Haas), un copolímero de estireno y divinilbenceno.

La composición de los adsorbentes cargados con aceite se indica en la tabla 1.

Tabla 1

Tipo con adsorbente cargado con aceite	adsorbente	% en peso de adsorbente	% en peso de ftalato de diisodécilo
P1 Ambersorb	b [®] 563 66,2		33,8
P2	carbón activado SA Super [®]	42,5 57,5	
P3 X	AD-4 [®] 50		50

5

La preparación de un granulado sintético cargado con aceite basado en polipropileno, al que se hace referencia en lo sucesivo como P4, se llevó a cabo de una manera que corresponde a la descrita en el documento de patente WO 94/03249. En este procedimiento, se mezclaron, en un extrusor de doble tornillo, a 21 0°C, 30 partes en peso de polipropileno (de tipo Eltex HCW280[®]) y 70 partes en peso de una mezcla compuesta de 80 partes de ftalato de diisodécilo y 20 partes de aceite de ricino. La disolución fue extrudada a través de una placa de hilas con orificios de 1,2 mm, tras lo cual el filamento de cable resultante se colocó sobre una cinta de enfriamiento y se cortó en gránulos de aproximadamente 1 mm de longitud.

10

Finalmente, de una manera análoga a la que se dio para la preparación de P4, se preparó un tipo P5, con carbón activado de tipo SA Super[®] de Norit que se usa como adsorbente. Con este propósito, se mezclaron 30 partes en peso de polipropileno (de tipo Eltex HCW280[®]) y 30 partes en peso de carbón activado (de tipo SA Super[®] de Norit; BET de 900 m²/g; 3% > 150 µm, 40% < 10 µm) con 40 partes en peso de una mezcla compuesta de 80 partes de ftalato de diisodécilo y 20 partes de aceite de ricino.

15

Los tipos P6 y P7 se prepararon de una manera análoga, con la condición de que P6 contuviera 15% en peso de carbón activado y P7 contuviera 15% en peso de Ambersorb 563[®]. Además, los tipos de P8 a P11 se prepararon de una manera análoga, y contenían silicalita EZ072 como adsorbente.

20

La composición de los tipos P4 a P7 se indica en la tabla 2.

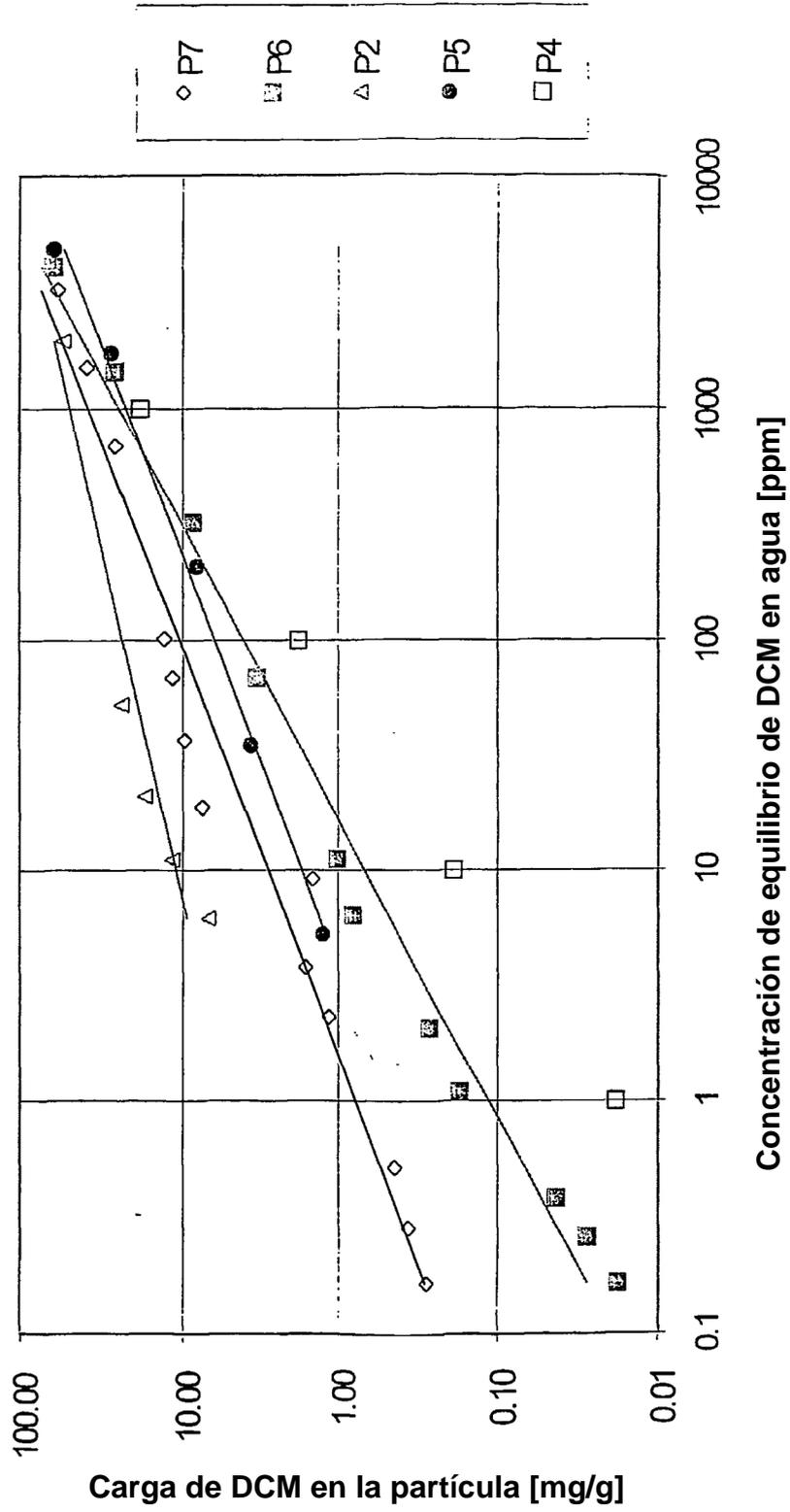
Tabla 2

Tipo con matriz cargada con aceite y, opcionalmente, adsorbente	adsorbente matriz		% en peso de adsorbente/matriz	% en peso de ftalato de diisodécilo/aceite de ricino (80/20)
P4 nin	gungo	polipropileno	0/30	70
P5 carbón	n activado	polipropileno	30/30	40
P6	carbón activado	polipropileno	15/30	55
P7 Ambersorb	b [®] 563 poli	propileno	15/30	55
P8 silica	lita EZ072	polipropileno 5,0/25,3		69,7
P9 silica	lita EZ072	polipropileno 14,9/29,	9	55,2
P10 silica	lita EZ072	polipropileno 16,2/24,	8	59,0
P11 silica	lita EZ072	polipropileno 25,0/20,	0	55,0

Ejemplo I

El ejemplo siguiente muestra cómo puede determinarse la capacidad de adsorción de adsorbentes cargados con líquido para extracción (aceite) para un tipo particular de contaminante. Las mediciones se llevaron a cabo con cloruro de metileno (DCM) como contaminante en agua, a concentraciones que varían desde 0,1 hasta aproximadamente 5000 ppm, y son el resultado de varios ensayos de agitación con sacudidas, en los que una cierta cantidad de adsorbente se añadió a una cantidad medida de agua con una cantidad conocida de cloruro de metileno disuelto. La mezcla de disolución y adsorbente en cada caso se agitó durante 24 horas, después de lo cual la concentración restante de cloruro de metileno se determinó de nuevo. A partir de la diferencia de concentración, pudo calcularse la cantidad de cloruro de metileno adsorbido por el adsorbente. Variando tanto la cantidad de adsorbente como la concentración de partida a lo largo de un amplio intervalo de concentración, pudo determinarse la capacidad de las partículas como función de la concentración de equilibrio. El resultado de las mediciones se muestra en la figura 1.

Figura 1



Ejemplo II

5 En el ejemplo siguiente se compararon tres columnas, una cargada con partículas sintéticas extractoras sin adsorbente, y las otras dos conteniendo partículas sintéticas extractoras con adsorbente, y se demostró que el tratamiento del agua con una columna que contenía las últimas partículas pudo continuar mucho más tiempo antes de producirse la saturación y de regenerar la columna.

El experimento se llevó a cabo usando, por un lado, partículas cargadas con agente de extracción sin estar presente un adsorbente (P4) y, por el otro, partículas dentro de las cuales se incorporó, además de un agente de extracción, un adsorbente: o 15% en peso de Ambersorb 563 (P7) o 16% en peso de silicalita EZ072 (P10).

10 La figura 2 muestra claramente que en condiciones virtualmente comparables, la saturación se produjo mucho más rápidamente cuando se usaron partículas sin adsorbente (P4) que cuando se usaron partículas que contenían un adsorbente así como un agente de extracción (o P7 o P10).

La cantidad de adsorbente, el caudal de agua hacia la columna, y la concentración de cloruro de metileno durante los tres experimentos se indican en la tabla 3. El diámetro interno de las columnas usadas en estos experimentos fue de 5 cm.

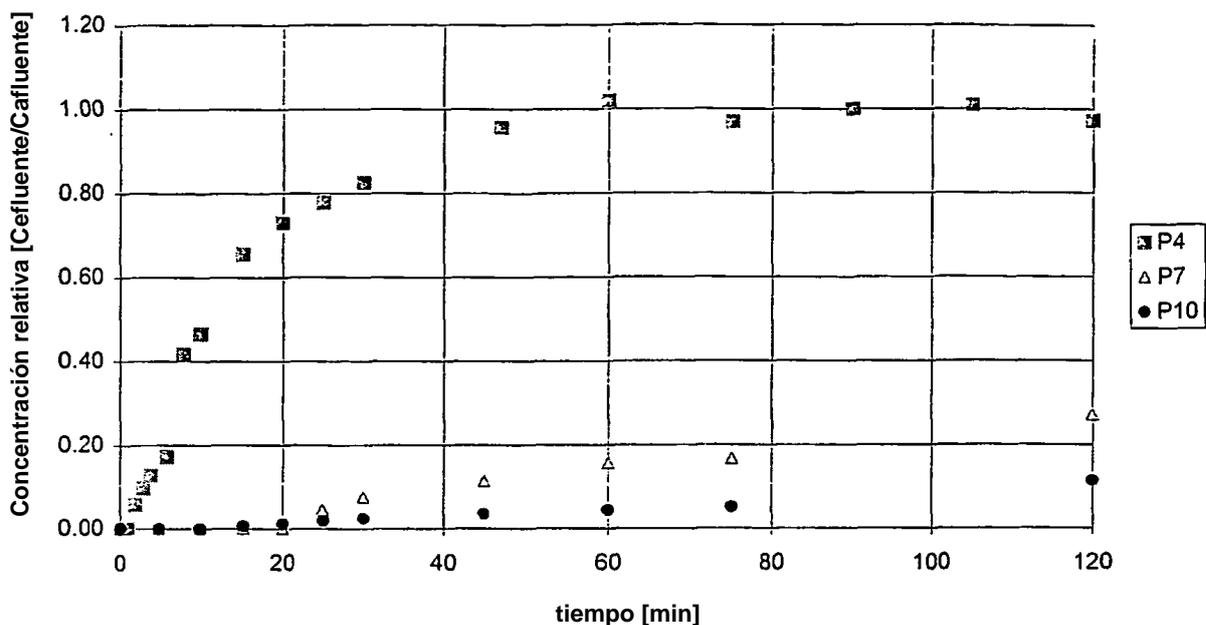
15 Tabla 3

Tipo de partícula	P4	P7	P10
cantidad de partículas, g	175	185	202
caudal de agua hacia la columna, l/h	7,3 6,5	6,6	
concentración afluente de DCM, ppm	40 55	48	

La curva de saturación, en la que la concentración efluente dividida entre la concentración afluente se representa frente al tiempo, se muestra en la figura 2 para las tres partículas (P4, P7 y P10).

20

Figura 2



Ejemplo III

En el ejemplo siguiente, se muestra que la capacidad de adsorción de adsorbentes y la capacidad de extracción del agente de extracción usado no disminuyen (o apenas disminuyen) cuando el adsorbente está total o parcialmente incluido en un líquido para extracción.

5 Para los resultados mostrados en la figura 1, se determinó la capacidad de adsorción del adsorbente usado en estas partículas, y esta capacidad se comparó con la capacidad del adsorbente puro como se determinó experimentalmente.

10 Para la determinación de la capacidad de adsorción, se determinó en primer lugar cuánto cloruro de metileno se incorpora en el ftalato de diisodocilo presente en la partícula, en las circunstancias dadas, basado en los equilibrios de distribución medidos. Después, se determina la capacidad de adsorción del adsorbente en la partícula, dividiendo la cantidad restante de DCM entre la cantidad de adsorbente que está presente. La capacidad de adsorción del adsorbente en la partícula determinada de este modo, se compara con la capacidad de adsorbente puro.

15 La figura 3 muestra la capacidad determinada de este modo para carbón activado cubierto con agente de extracción, como se determina en las partículas P2, P5 y P6, así como la capacidad de carbón activado puro con fines comparativos.

La figura 4 muestra la capacidad de Ambersorb® 563 puro y de Ambersorb® 563 como está presente en la partícula P7.

Está claro a partir de las figuras 3 y 4 que las propiedades adsorbentes del adsorbente se retienen virtualmente de manera completa cuando el adsorbente está cubierto con líquido para extracción.

20

Figura 3

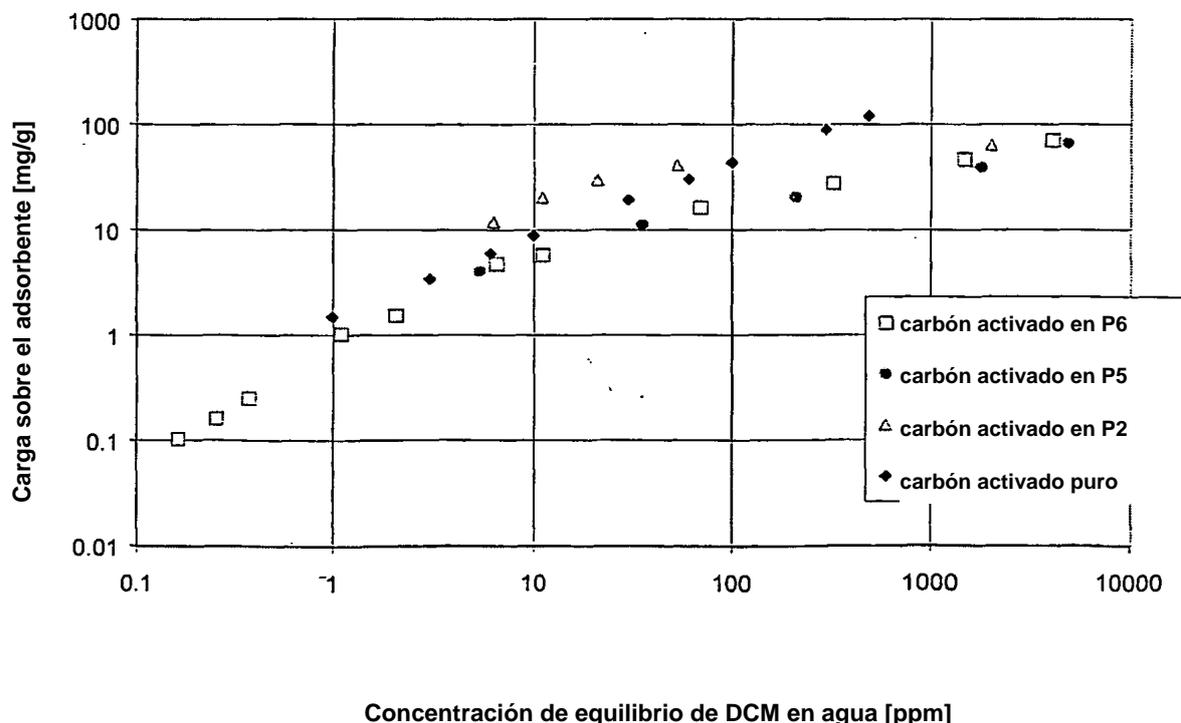
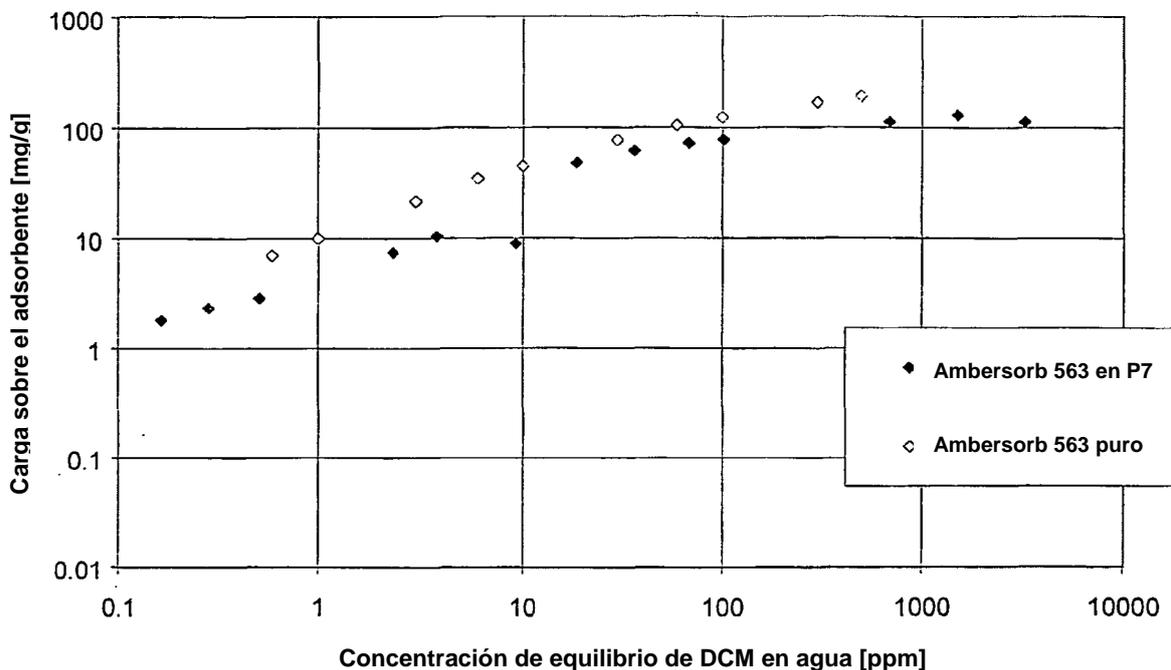


Figura 4



Ejemplo comparativo

5 Para ilustrar la diferencia en la capacidad de las partículas, se determinó cuánto adsorbente se necesita para lograr una reducción deseada de la concentración.

La cantidad que se necesita de adsorbente cubierto o no con aceite, para llevar a cabo un cambio en concentración de 1000 a 10 ppm de DCM en un recipiente agitado que contiene 1 m³ (1000 kg) de agua, se muestra en la tabla 4:

Tabla 4

Tipo con matriz cargada con aceite y, opcionalmente, adsorbente	adsorbente matriz		% en peso de adsorbente/matriz	% en peso de ftalato de diisodécilo, o ftalato de diisodécilo/aceite de ricino (80/20)	kg de adsorbente que se necesita para cambiar de concentración de 1000 a 10 ppm de DCM
P2 carbón	n activado	ninguna	42,5	57,5	90
P4 nin	guno	polipropileno	0/30	70	5440
P5 carbón	n activado	polipropileno	30/30	40	570
P6	carbón activado	polipropileno	15/30	55	1465
P7 Ambersorb	b [®] 563 poli	propileno	15/30	55	350

10

Ejemplo IV

Este ejemplo muestra de nuevo que la capacidad de adsorción de adsorbentes y que la capacidad de extracción del agente de extracción usado, no disminuyen (o apenas disminuyen) cuando el adsorbente está total o parcialmente incluido en un líquido para extracción. Se determinó la capacidad de adsorción de cloruro de metileno de la silicalita, presente en las partículas de P8 a P11, y esta capacidad se comparó con la capacidad de los adsorbentes puros

15

5 como se determinó experimentalmente, de una manera similar a la que se describe en el ejemplo III. Se determinó cuánto cloruro de metile no se incorpora en el ftalato de diisodécilo presente en la partícula, en las circunstancias dadas, basado en los equilibrios de distribución medidos. Luego, se determinó la capacidad de adsorción de la zeolita en la partícula, dividiendo la cantidad restante de DCM entre la cantidad de adsorbente presente. La capacidad de adsorción del adsorbente en la partícula determinada de este modo se comparó con la capacidad del adsorbente puro.

10 La figura 5 muestra la capacidad de las partículas de P8 a P11 y de silicalita pura, y la figura 6 muestra la capacidad de la silicalita en las partículas de P8 a P11, y de nuevo para la silicalita pura. A partir de la figura 6, está claro que las propiedades adsorbentes de la silicalita EZ07 2 se retienen virtualmente de manera completa cuando el adsorbente está cubierto con líquido para extracción.

Figura 5

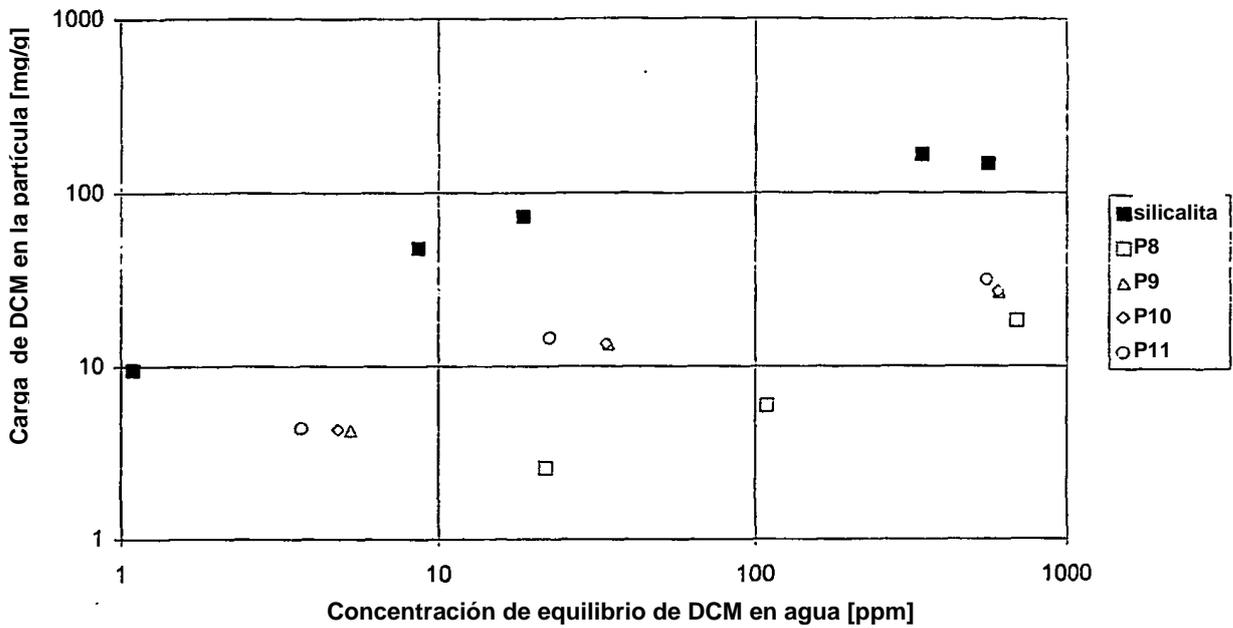
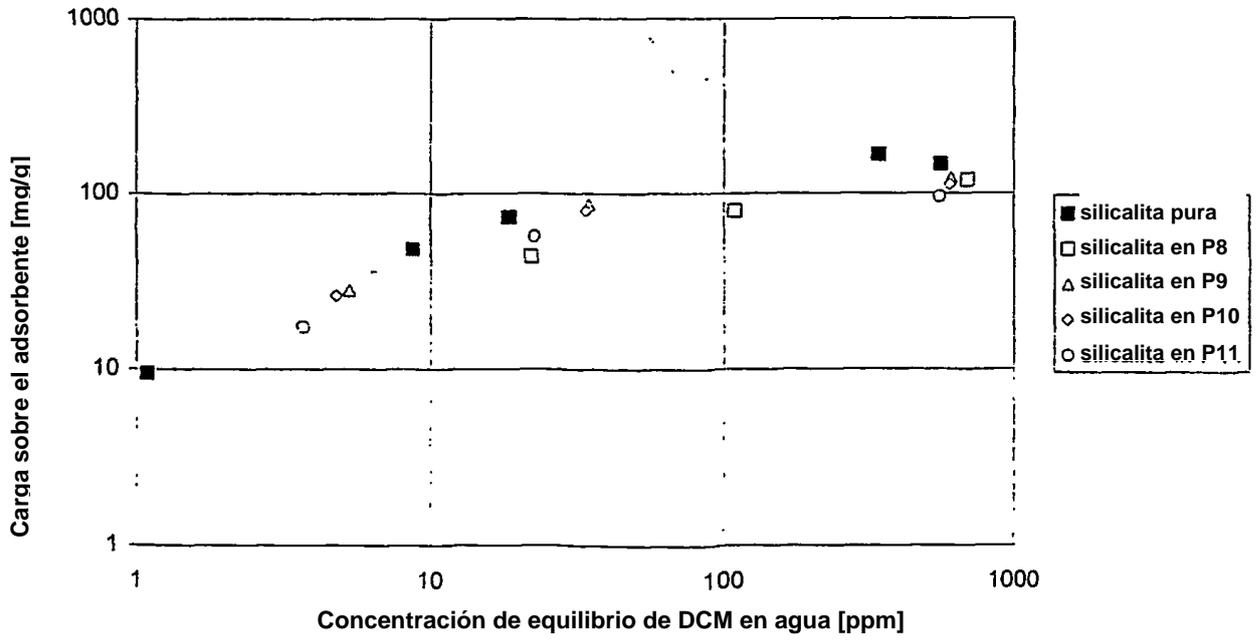


Figura 6



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la retirada de constituyentes líquidos, gaseosos y/o disueltos de una corriente de un proceso, que comprende poner en contacto la corriente del proceso con un material poroso adsorbente, caracterizado porque dicho material poroso adsorbente está fabricado de:
- 5 una matriz polimérica porosa,
un adsorbente poroso incorporado en dicha matriz polimérica y
un líquido para extracción.
- siendo el tanto por ciento en peso de dicho adsorbente desde 20 hasta 60% en peso del contenido total de sólidos,
- 10 estando al menos 90% en volumen de los poros de dicho adsorbente cargados con el líquido para extracción, estando el líquido para extracción inmovilizado en dicho material poroso,
y estando el cociente en peso entre dicho adsorbente y el líquido para extracción en el intervalo de 1/10 a 2/1,
- 15 la afinidad entre dicho adsorbente y dichos constituyentes que han de retirarse de la corriente del proceso es mayor que la afinidad entre dichos constituyentes y el líquido para extracción, y
en el que dicho adsorbente se selecciona del grupo de carbón activado, zeolitas, poliestireno reticulado sulfonado carbonizado, y poliestireno reticulado, y
en el que dicho líquido para extracción es queroseno y ftalato de dialquilo con un grupo alquílico que tiene de 8 a 16 átomos de carbono.
- 20 2. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho material se obtiene disolviendo un polímero en uno o más compuestos líquidos y miscibles, a una temperatura por encima de la temperatura crítica superior de separación de fases T_c , en presencia de 20 a 60% en peso, calculados sobre el contenido total de sólidos, de dicho adsorbente, que es sólido a dicha temperatura, seguido de una disminución de la temperatura y la formación de una fibra, película, granulado o polvo a partir del polímero cargado con los compuestos líquidos, seguido opcionalmente de la retirada de al menos parte del líquido de allí dentro, y de recarga o carga completa con un líquido para extracción hasta al menos 10% del volumen de los poros.
- 25 3. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que dicho material poroso está presente en forma de un granulado o polvo con un diámetro medio de partículas de 0,1 a 10 mm.
- 30 4. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que el material poroso, después de saturarse con el constituyente que ha de extraerse, se regenera con vapor.