

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 616**

51 Int. Cl.:

B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)
C01B 31/10 (2006.01)
A61L 9/014 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
A61K 33/44 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2008 E 08707312 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2134464**

54 Título: **Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo con elevada mesoporosidad y macroporosidad**

30 Prioridad:

14.03.2007 DE 102007012963
25.10.2007 DE 102007050971

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2014

73 Titular/es:

BLÜCHER GMBH (100.0%)
METTMANNER STRASSE 25
40699 ERKRATH, DE

72 Inventor/es:

BÖHRINGER, BERTRAM;
FICHTNER, SVEN y
GIEBELHAUSEN, JEAN-MICHAEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 470 616 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

Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo con elevada mesoporosidad y macroporosidad

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la adsorción. En particular la presente invención se refiere a adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo con elevada mesoporosidad y macroporosidad y a un procedimiento para su producción así como al uso de estos adsorbentes de alto rendimiento, en particular para materiales para filtro de adsorción, para la industria alimentaria (por ejemplo para el tratamiento y/o decoloración de alimentos), para la adsorción de sustancias tóxicas, sustancias nocivas y olores, en particular a partir de corrientes
10 de gas o de aire, para la limpieza o el tratamiento de gases, tales como en particular aire, y de líquidos, tales como en particular agua, para la aplicación en la medicina o farmacia así como como depósito de sorción en particular para gases, líquidos y similares.

15 El carbón activo, debido a sus propiedades de adsorción bastante inespecíficas, es el adsorbente más aplicado. Requisitos legales, pero también la creciente conciencia de responsabilidad del medio ambiente, llevan a una demanda creciente de carbón activo.

20 El carbón activo se obtiene en general mediante carbonización (denominada también carbonización a baja temperatura, pirólisis, combustión nuclear etc.) y activación posterior de compuestos de partida que contienen carbono, prefiriéndose aquellos compuestos de partida que llevan a rendimientos económicamente razonables. Son considerables pues las pérdidas de peso por escisión de constituyentes volátiles durante la carbonización y mediante la combustión nuclear posterior durante la activación. Para más detalles de la producción de carbón activo puede remitirse por ejemplo a *H. v. Kienle y E. Bäder*, "Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung", Enke Verlag Stuttgart, 1980.

25 La naturaleza del carbón activo generado, de grano fino o grueso, sólido o compacto o quebradizo, etc., depende del material de partida. Materiales de partida habituales son cáscaras de coco, carbón vegetal y madera (por ejemplo residuos de madera), turba, carbón mineral, breas, pero también plásticos especiales que, entre otros, desempeñan un papel determinado en la producción de tejidos de carbón activo.

30 El carbón activo se usa en distintas formas: carbón en polvo, carbón fragmentado o carbón en grano, carbón conformado y desde finales de los años 1970 también carbón activo en forma esférica ("carbón esférico"). El carbón activo en forma esférica, con respecto a otras formas de carbón activo, tales como carbón en polvo, carbón fragmentado, carbón en grano y carbón conformado y similares, tiene una serie de ventajas, que lo hacen valioso o incluso indispensable para determinadas aplicaciones: es fluido, resistente a la abrasión o libre de polvo y duro. El
35 carbón esférico, debido a su forma especial, pero también debido a la alta resistencia a la abrasión, por ejemplo para campos de aplicación especiales, es muy demandado.

40 El carbón esférico se produce hoy en día también en la mayoría de los casos mediante procedimientos de varias etapas y muy costosos. El procedimiento más conocido consiste en la producción de esferas de pez de brea de carbón mineral y residuos de tipo asfalto adecuados de la química del petróleo, que se oxidan, para que se vuelvan infusibles, y a continuación se calcinan a baja temperatura y se activan. Por ejemplo el carbón esférico puede producirse también en un procedimiento de varias etapas partiendo de betún. Estos procedimientos de varias etapas son muy costosos, y el elevado precio relacionado con los mismos de este carbón esférico impide muchas
45 aplicaciones en las que el carbón esférico, debido a sus propiedades, debería preferirse en realidad.

50 En el documento WO 98/07655 A1 se describe un procedimiento para la producción de esferas de carbón activo, en el que en primer lugar se procesa una mezcla, que comprende un residuo de destilación procedentes de la producción de diisocianato, un agente auxiliar de procesamiento que contiene carbono y dado el caso uno o varios aditivos adicionales, para dar esferas fluidas y, a continuación, se carbonizan las esferas obtenidas de esta manera y entonces se activan.

55 Por el estado de la técnica se conoce asimismo la producción de carbón esférico mediante carbonización a baja temperatura y activación posterior de intercambiadores de iones nuevos o usados, que contienen grupos ácido sulfónico, o mediante carbonización a baja temperatura de etapas previas de intercambiadores de iones en presencia de ácido sulfúrico y activación posterior, teniendo los grupos ácido sulfónico o el ácido sulfúrico la función de un agente de reticulación. Tales procedimientos se describen por ejemplo en el documento DE 43 28 219 A1 y en el documento DE 43 04 026 A1 así como en el documento DE 196 00 237 A1 inclusive la solicitud adicional alemana DE 196 25 069 A1.

60 El documento EP 1049116 A1 se refiere a un material que contiene carbono con un volumen de poros total de 0,3 a 2,0 cm³/g por unidad de masa, un volumen de microporos con diámetros de 1 a 2 nm del 10 al 60 %, con respecto al volumen de poros total, un volumen de mesoporos con diámetros de 1 a 20 nm del 20 al 70 %, con respecto al volumen de poros total, un volumen de macroporos con diámetros por encima de 20 nm de no más del 20 %, con
65 respecto al volumen de poros total, y una superficie específica de 1.000 a 2.500 m²/g.

En cambio, en aplicaciones especiales no sólo es de importancia decisiva la geometría o la forma exterior del carbón activo, sino también su porosidad, en particular el volumen de poros total y la capacidad de adsorción por un lado y la distribución de los poros, es decir el porcentaje de microporos, mesoporos y macroporos con respecto al volumen de poros total, por otro lado.

5 En una serie de aplicaciones se demanda una mesoporosidad y macroporosidad especialmente elevada del carbón activo, es decir un gran porcentaje de volumen de mesoporos y macroporos, con, en conjunto, un alto volumen de poros total, así por ejemplo en las aplicaciones mencionadas al principio, así por ejemplo para el uso en la industria alimentaria, para la producción de determinados materiales para filtro de adsorción (por ejemplo para ropa de protección ABQ), para la adsorción de sustancias tóxicas, sustancias nocivas y olores, en particular a partir de corrientes de gas o de aire, para la limpieza o el tratamiento de gases, tales como en particular aire, así como también líquidos, para la aplicación en la medicina o farmacia, durante el almacenamiento por sorción de gases o líquidos y similares.

15 El carbón activo conocido por el estado de la técnica para este fin, si bien presenta una cierta mesoporosidad y macroporosidad, en cambio, ésta no es suficiente en todos los casos. Además, con una porosidad creciente se observa una disminución indeseada, en algunos casos inaceptable de la estabilidad mecánica o resistencia a la abrasión. También el porcentaje de mesoporos y macroporos en el volumen de poros total y el volumen de poros absoluto no siempre es suficiente para garantizar para todas las aplicaciones una capacidad de carga suficiente y/o una capacidad de impregnación suficiente (por ejemplo impregnación con metales o sales de metal).

20 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un adsorbente de alto rendimiento adecuado en particular para los campos de aplicación mencionados anteriormente a base de carbón activo, que evite al menos en su mayor parte o que también al menos atenúe las desventajas expuestas anteriormente del estado de la técnica.

25 En particular el adsorbente que va a proporcionarse de acuerdo con la invención presentará una elevada mesoporosidad y macroporosidad, es decir un alto porcentaje de mesoporos y macroporos con respecto al volumen de poros total, así como un gran volumen de poros total, pero dispondrá al mismo tiempo de una buena resistencia mecánica, en particular una alta resistencia a la abrasión y resistencia al reventamiento.

30 En el contexto de la presente invención, el término de los microporos designa aquellos poros con diámetros de poro de hasta 20 Å inclusive, mientras que el término de los mesoporos designa aquellos poros con diámetros de poro en el intervalo de más de 20 Å (es decir > 20 Å) a 500 Å inclusive y el término de los macroporos designa aquellos poros con diámetros de poro de más de 500 Å (es decir > 500 Å):

- 35
- microporos: diámetro de poro_{microPoros} ≥ 20 Å
 - mesoporos: 20 Å < diámetro de poro_{mesoPoros} ≤ 500 Å
 - macroporos: diámetro de poro_{macroPoros} > 500 Å

40 Para resolver el problema expuesto anteriormente, la presente invención propone, de acuerdo con un **primer** aspecto de la presente invención, adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo en forma de granos de carbón activo discretos, preferentemente en forma esférica, de acuerdo con la reivindicación 1. Configuraciones adicionales, particularmente ventajosas de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes correspondientes.

45 Otro objetivo de la presente invención es, de acuerdo con un **segundo** aspecto de la presente invención, el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la presente invención, tal como se define en detalle en las reivindicaciones de procedimiento correspondientes.

50 A su vez, es otro objetivo de la presente invención, de acuerdo con un **tercer** aspecto de la presente invención, el uso de acuerdo con la invención de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la presente invención, tal como se define en detalle en las reivindicaciones de uso correspondientes. Son por lo tanto objeto de la presente invención, de acuerdo con un **primer** aspecto de la presente invención, adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo en forma de granos de carbón activo discretos, preferentemente en forma esférica, que se caracterizan por los siguientes parámetros: un volumen de poros total según Gurvich de al menos 0,8 cm³/g,

- 55
- un porcentaje de volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å (es decir, en otras palabras, un porcentaje de volumen de mesoporos y macroporos) de al menos 70% del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento (este parámetro de denomina también "porcentaje del volumen de poros exterior con respecto al volumen de poros total"),
 - 60 • un diámetro de poro medio de más de 25 Å,
 - una superficie BET de al menos 1.250 m²/g,
 - 65 • un índice de yodo de al menos 1.350 mg/g.

Los adsorbentes de alto rendimiento o carbones activos de acuerdo con la invención se caracterizan, además de las propiedades y parámetros mencionados anteriormente, en particular un alto porcentaje de volumen de mesoporos y macroporos (es decir un alto porcentaje de volumen de poros de poros con un diámetro de poro de más de 20 Å), además en particular por una gran porosidad total y, al mismo tiempo, una gran superficie BET.

Tal como se expone adicionalmente a continuación, a pesar de la alta porosidad total también la capacidad de carga mecánica, en particular la resistencia a la abrasión así como la capacidad de carga de reventamiento o presión, de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, a diferencia de carbones activos altamente porosos comparables del estado de la técnica, es extremadamente alta, de modo que los adsorbentes de alto rendimiento o carbones activos de acuerdo con la invención también son adecuados para aquellas aplicaciones en las que están expuestos a grandes cargas mecánicas.

En todos los datos de parámetros mencionados anteriormente y mencionados más adelante ha de prestarse atención a que los valores límite expuestos, en particular límites superiores e inferiores, están incluidos, es decir todos los datos de valores se entienden inclusive los límites respectivos, siempre que no esté indicado lo contrario en el caso individual. Además se sobreentiende que en función del caso individual o con respecto a la aplicación puede ser dado el caso necesario, desviarse ligeramente de los valores límite mencionados, sin que se abandone el contexto de la presente invención.

Los datos de parámetros mencionados anteriormente y mencionados más adelante se determinan con procedimientos de determinación normalizados o indicados de forma explícita o también con métodos de determinación habituales para el experto.

Los datos de parámetros que se refieren a la caracterización de la porosidad, en particular del porcentaje de mesoporos y macroporos indicado anteriormente (es decir del porcentaje de poros con diámetros de poro de más de 20 Å con respecto al volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento), resultan en cada caso de la isoterma de nitrógeno del carbón activo medido.

La determinación del diámetro de poro medio tiene lugar igualmente basándose en las isotermas de nitrógeno respectivas.

La determinación de la superficie específica de acuerdo con BET es conocida en principio para el experto como tal, de modo que a este respecto no será necesario exponer ningún detalle más. Todos los datos de superficie BET se refieren a la determinación de acuerdo con la norma ASTM D6556-04. En el contexto de la presente invención para la determinación de la superficie BET se emplea el denominado método de determinación de BET de múltiples puntos (MP-BET) en un intervalo de presión parcial p/p_0 de 0,05 a 0,1.

Con respecto a más detalles para la determinación de la superficie BET o con respecto al método BET puede remitirse a la norma ASTM D6556-04 mencionada anteriormente así como a Römpp Chemielexikon, 10ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/Nueva York, entrada: "BET-Methoden", inclusive la bibliografía referida allí y a Winnacker-Küchler (3ª edición), volumen 7, páginas 93 y siguientes, así como a Z. Anal. Chem. 238, páginas 187 a 193 (1968).

Tal como se expuso previamente y se especifica en detalle a continuación, una particularidad de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención ha de observarse, entre otros, en que disponen de un volumen de poros total muy grande según Gurvich, de modo que se proporciona una gran capacidad de adsorción, correspondiendo un mayor porcentaje al volumen de mesoporos y macroporos (es decir, al volumen de poros formado por poros con diámetros de poro por encima de 20 Å), concretamente al menos el 70% del volumen de poros total.

En lo que se refiere a la determinación del volumen de poros total según Gurvich, se trata de un método de medición-determinación en sí conocido para el experto en este campo. Para más detalles con respecto a la determinación del volumen de poros total según Gurvich puede remitirse por ejemplo a L. Gurvich (1915), J. Phys. Chem. Soc. Russ. 47, 805, así como a S. Lowell y col., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area Pore Size and Density, Kluwer Academic Publishers, Article Technology Series, páginas 111 y siguientes.

En general el volumen de poros total según Gurvich de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende al menos a 0,8 cm³/g, en particular al menos a 1,0 cm³/g, preferentemente al menos a 1,2 cm³/g, y puede alcanzar en general valores de hasta 2,0 cm³/g, en particular hasta 2,5 cm³/g, preferentemente hasta 3,0 cm³/g, de manera especialmente preferente hasta 3,5 cm³/g.

En general el volumen de poros total según Gurvich de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 0,8 a 3,5 cm³/g, en particular de 1,0 a 3,5 cm³/g, preferentemente de 1,2 a 3,2 cm³/g.

- Debido a su alta mesoporosidad y macroporosidad el volumen de mesoporos y macroporos de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención (es decir en otras palabras el volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å) es relativamente alto: En general el volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å (es decir el volumen de mesoporos y macroporos) según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención está en el intervalo de 0,4 a 3,3 cm³/g, en particular de 0,8 a 3,2 cm³/g, preferentemente de 1,0 a 3,1 cm³/g, de manera especialmente preferente de 1,2 a 3,0 cm³/g, de manera muy especialmente preferente de 1,2 a 2,8 cm³/g. El volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å se denomina también "volumen de poros exterior".
- En general al menos el 75 %, de manera muy especialmente preferente al menos el 80 % del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención está formado por el volumen de poros de poros con diámetros de poro de más de 20 Å (es decir en otras palabras por el volumen de mesoporos y macroporos).
- En general del 70 % al 95 %, preferentemente del 70 % al 90 %, de manera especialmente preferente del 70 al 85 %, del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención está formado por el volumen de poros de poros con diámetros de poro de más de 20 Å. Los datos de porcentaje mencionados anteriormente se refieren por lo tanto al porcentaje del denominado volumen de poros exterior (es decir del volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å) en el volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención.
- El método de determinación según negro de carbono es conocido para el experto (al igual que la evaluación correspondiente, inclusive representación y establecimiento del denominado intervalo p/p₀), de modo que en relación a esto no requiere más detalles. Además, para más detalles de la determinación de la superficie de poros y del volumen de poros según negro de carbono puede remitirse por ejemplo a R. W. Magee, Evaluation of the External Surface Area of negro de carbono by Nitrogen Adsorption, Presented at the Meeting of the Rubber Division of the American Chem. Soc., octubre de 1994, por ejemplo referido en: Quantachrome Instruments, AUTOSORB-1, AS1 WinVersion 1.50, Operating Manual, OM, 05061, Quantachrome Instruments 2004, Florida, EE.UU., páginas 71 y siguientes.
- Debido a la alta mesoporosidad y macroporosidad de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención el diámetro de poro medio es relativamente alta: En general asciende al menos a 30 Å, en particular al menos a 35 Å, preferentemente al menos a 40 Å.
- En general el diámetro de poro medio de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 25 a 75 Å, en particular de 30 a 75 Å, preferentemente de 35 a 70 Å, de manera especialmente preferente de 40 a 65 Å.
- Tal como se expuso anteriormente, ha de considerarse una particularidad adicional de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención en la superficie BET relativamente grande, que asciende al menos a 1.250 m²/g, preferentemente al menos a 1.400 m²/g, de manera especialmente preferente al menos a 1.500 m²/g, de manera muy especialmente preferente al menos a 1.600 m²/g.
- En general la superficie BET de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo de 1.250 m²/g a 2.800 m²/g, en particular de 1.400 a 2.500 m²/g, preferentemente de 1.500 a 2.300 m²/g, de manera especialmente preferente de 1.600 a 2.100 m²/g.
- En lo que se refiere a la superficie de poros exterior según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención (es decir la superficie de poros exterior formada por poros con diámetros de poro de más de 20 Å), este es relativamente grande debido al alto porcentaje de mesoporos y macroporos y se encuentra en general en el intervalo de 200 a 1.000 m²/g, en particular de 250 a 950 m²/g, preferentemente de 350 a 900 m²/g, de manera especialmente preferente de 400 a 850 m²/g.
- En general la superficie de poros exterior según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención (es decir la superficie de poros formada por poros con diámetros de poro de más de 20 Å) forma hasta el 30 %, en particular hasta el 40 %, preferentemente hasta el 50 %, de la superficie de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención. En particular la superficie de poros exterior según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención (es decir la superficie de poros formada por poros con diámetros de poro de más de 20 Å) forma del 10 al 50 %, en particular del 15 al 45 %, preferentemente del 20 al 40 %, de la superficie de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención.
- Además, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención disponen de una adsorción de butano extremadamente alta y al mismo tiempo un índice de yodo extremadamente alto, lo que caracteriza su propiedad de propiedades de adsorción excelentes con respecto a las más diversas sustancias que van a absorberse.

De este modo la adsorción de butano determinada de acuerdo con la norma ASTM D5742-95/00 de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encuentra en general en al menos el 30 %, en particular en al menos el 35 %, preferentemente en al menos el 40 %. En general los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención presentan una adsorción de butano determinada de acuerdo con la norma ASTM D5742-95/00 en el intervalo del 30 % al 80 %, en particular del 35 al 75 %, preferentemente del 40 al 70 %.

El índice de yodo determinado de acuerdo con la norma ASTM D4607-94/99 de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encuentra en general en al menos 1.350 mg/g. Preferentemente los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención presentan un índice de yodo determinado de acuerdo con la norma ASTM D4607-94/99 en el intervalo de 1.350 a 2.100 mg/g, en particular de 1.350 a 2.000 mg/g, preferentemente de 1.350 a 1.900 mg/g. El índice de yodo puede valorarse como una medida para la superficie disponible que se proporciona por microporos principalmente grandes; los valores mencionados anteriormente del índice de yodo de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención muestran que los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención disponen al mismo tiempo también de una microporosidad.

De acuerdo con la alta mesoporosidad y macroporosidad los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención presentan igualmente altos índices de adsorción de azul de metileno y de melaza, que pueden valorarse conjuntamente como medida de la superficie disponible que se proporciona principalmente por mesoporos y macroporos. Así, el índice de azul de metileno o la adsorción de azul de metileno, que designa la cantidad de azul de metileno adsorbido por cantidad definida de los adsorbentes en las condiciones definidas (es decir el número de ml de una disolución estándar de azul de metileno, que se decolora mediante una cantidad definida de adsorbentes secos y pulverizados), se refieren a mayores microporos y principalmente a menores mesoporos y da una prueba sobre la capacidad de adsorción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención con respecto a moléculas que tienen un tamaño comparable como azul de metileno. Por el contrario, el índice de melaza ha de valorarse como medida para la mesoporosidad y macroporosidad y la cantidad de adsorbentes, que es necesaria para decolorar una disolución de melaza estándar, de modo que el índice de melaza da una prueba de la capacidad de adsorción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención con respecto a moléculas que tienen un tamaño comparable como melaza (en general melaza de remolacha azucarera). Conjuntamente el índice de azul de metileno y índice de melaza pueden valorarse por lo tanto como medida para la mesoporosidad y macroporosidad de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención.

De este modo, el valor de azul de metileno determinado de acuerdo con el método de acuerdo con CEFIC (Conseil Européen des Fédérations des l'Industrie Chimique, Avenue Louise 250, Bte 71, B – 1050 Bruselas, noviembre de 1986, European Council of Chemical Manufacturers' Federations, Testmethoden für Aktivkohlen, Ziffer 2.4 "Methylenblauwert", páginas 27/28) de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende al menos a 15 ml, en particular al menos a 17 ml, preferentemente al menos a 19 ml, y se encuentra en general en el intervalo de 15 a 60 ml, en particular de 17 a 50 ml, preferentemente de 19 a 45 ml.

El valor de azul de metileno de acuerdo con el método de CEFIC mencionado anteriormente se define por lo tanto como el número de ml de una disolución estándar de azul de metileno, que se decoloran mediante 0,1 g de carbón activo seco y pulverizado. Para la realización de este método se necesita un recipiente de vidrio con tapones de vidrio esmerilado, un filtro así como una disolución estándar de azul de metileno, que se prepara tal como sigue: una cantidad de 1.200 mg de colorante puro azul de metileno (de manera correspondiente aproximadamente 1,5 g de azul de metileno de acuerdo con DAB VI [Deutsches Arzneibuch, 6ª edición] o producto equivalente) se disuelven en agua en un matraz de medición de 1.000 ml, y se deja reposar la disolución varias horas o durante la noche; para el examen se cargan 5,0 ml de la disolución con un 0,25 % (porcentaje en volumen) de ácido acético en un matraz de medición hasta 1,0 l, y después se mide la extinción a 620 nm y 1 cm de grosor de capa, debiendo ascender a $(0,840 \pm 0,010)$. Si la extinción es mayor, debe diluirse con la cantidad de agua calculada; en caso de que sea más baja, se desecha la disolución y se prepara de nuevo. Para la preparación de muestras se pulverizan los adsorbentes de alto rendimiento en forma de carbón activo en grano ($< 0,1$ mm) y entonces se seca a 150 °C hasta peso constante. Exactamente 0,1 g del carbón esférico se reúnen con 25 ml (5 ml) de la disolución estándar de azul de metileno se reúnen en un matraz de vidrio esmerilado (debe determinarse en un ensayo previo, si puede usarse una adición inicial de 25 ml de disolución estándar de azul de metileno con adiciones de 5 ml o una adición inicial de 5 ml de disolución estándar de azul de metileno con adiciones de 1ml). Se agita hasta que se produce decoloración. Entonces se añaden otros 5 ml (1 ml) de la disolución estándar de azul de metileno, y se agita hasta decoloración. La adición de disolución estándar de azul de metileno se repite en cantidades de 5 ml (cantidades de 1 ml) hasta que en el plazo de 5 minutos aparece también decoloración. Se anota el volumen total de la disolución de ensayo, que se decoloró mediante la muestra. Se repite el ensayo para confirmar los resultados obtenidos. El volumen de la disolución estándar de azul de metileno en ml, que justo se decoloran, es el valor de azul de metileno de los adsorbentes de alto rendimiento. En este contexto ha de indicarse que el colorante azul de metileno no debe secarse, dado que es sensible al calor; el contenido de agua debe corregirse más bien de forma puramente aritmética.

Por el contrario, el índice de melaza adimensional puede determinarse en principio o bien según el método de Norit (Norit N.V., Amersfoort, Niederlande, Norit-Standardmethode NSTM 2.19 "Molasses Number (Europe)") o como alternativa según el método de PACS (PACS = Professional Analytical and Consulting Services Inc., Coraopolis

Pennsilvania, USA). En el contexto de la presente invención se determinan los valores para el índice de melaza de acuerdo con el método de PACS. De este modo el índice de melaza determinado de acuerdo con el método de PACS de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende al menos a 300, en particular al menos a 350, preferentemente al menos a 400, y se encuentra en general en el intervalo de 300 a 1.400, en particular de 350 a 1.300, preferentemente de 400 a 1.250, de manera muy especialmente preferente de 700 a 1.200.

En la determinación del índice de melaza según el método de Norit o PACS se determina la cantidad de adsorbente de alto rendimiento pulverizado a bases de carbón activo, que es necesaria para decolorar una disolución de melaza estándar. La determinación tiene lugar de manera fotométrica, teniendo lugar el ajuste de la mezcla estándar de melaza frente a un carbón activo normalizado con un índice de melaza de 245 y/o 350. Para más detalles a este respecto puede remitirse a las dos instrucciones mencionadas anteriormente.

A pesar de la alta porosidad, en particular mesoporosidad y macroporosidad, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención presentan una alta resistencia a la presión o al reventamiento (capacidad de carga de peso) así como una resistencia a la abrasión extremadamente alta.

De este modo, la resistencia a la presión o al reventamiento (capacidad de carga de peso) por grano de carbón activo, en particular por esfera de carbón activo, se encuentra en al menos 5 Newton, en particular al menos 10 Newton, preferentemente al menos 15 Newton. En general la resistencia a la presión o al reventamiento (capacidad de carga de peso) por grano de carbón activo, en particular por esfera de carbón activo, se encuentra en el intervalo de 5 a 50 Newton, en particular de 10 a 45 Newton, preferentemente de 15 a 40 Newton.

Tal como se expuso anteriormente, también la dureza a la abrasión de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención es extremadamente alta: de este modo la resistencia a la abrasión de acuerdo con el método de acuerdo con CEFIC (Conseil Européen des Fédérations des l'Industrie Chimique, Avenue Louise 250, Bte 71, B - 1050 Bruselas, noviembre de 1986, European Council of Chemical Manufacturers' Federations, Testmethoden für Aktivkohle, Ziffer 1.6 "Mechanische Härte", páginas 18/19) se encuentra siempre en el 100 % o casi el 100 %. También según ASTM D3802 se obtienen resistencias a la abrasión de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención de siempre el 100 % o casi el 100 %.

Por lo tanto, la solicitante ha desarrollado un método de ensayo modificado siguiendo este método de CEFIC, para obtener valores más significativos. El método de determinación modificado simula mejor la resistencia de la muestra o de los adsorbentes de alto rendimiento frente a la abrasión o a la trituración en condiciones ligadas a la práctica. Para este fin se somete la prueba durante un tiempo definido a un recipiente de molienda recubierto con una camisa de carburo de wolframio, que oscila en sentido horizontal, en condiciones normalizadas. Para este fin se procede tal como sigue: se secan 200 g de una muestra durante una hora a (120 ± 2) °C en la estufa de secado de circulación (tipo: Heraeus UT 6060 de la empresa Kendro GmbH, Hanau) y a continuación se enfría en un desecador sobre medio secante hasta temperatura ambiente. Se toman 50 g de la muestra secada y se tamizan por medio de una máquina de tamizado con tamiz de análisis (por ejemplo tipo: AS 200 control de la empresa Retsch GmbH, Hanau) a una altura de oscilación de 1,2 mm durante diez minutos a través de un tamiz de análisis, seleccionándose el tamiz de análisis en función de la distribución de grano de la muestra que va a medirse (por ejemplo tamiz de análisis del ancho de malla: 0,315 mm, diámetro: 200 mm, altura: 50 mm); el grano inferior se desecha. Se cargan 5 ml del grano nominal en un cilindro de medición de 10 ml según la norma DIN ISO 384 (volumen: 10 ml, altura: 90 mm) y se determina de forma precisa el peso por medio de un frasco de pesada con tapa de vidrio esmerilada (volumen: 15 ml, diámetro: 35 mm, altura: 30 mm) hasta 0,1 mg por medio de balanza analítica (tipo: BP121S de Sartorius AG, Göttingen, intervalo de pesada: 120 g, clase de precisión: E2, capacidad de lectura: 0,1 mg). La muestra pesada se añade junto con una esfera de molienda de carburo de wolframio con 20 mm de diámetro en un recipiente de molienda de 25 ml con cierre roscado (volumen: 25 ml, diámetro: 30 mm, longitud: 65 mm, material: acero fino) y entonces se lleva a cabo el ensayo de abrasión por medio de molino vibratorio (tipo: MM301 de la empresa Retsch GmbH, Haan, molino vibratorio con recipiente de molienda); a este respecto el recipiente de molienda oscila en posición horizontal durante un minuto con una frecuencia de 10 Hz en el molino vibratorio, lo que lleva a que la esfera de molienda choque contra la muestra y por lo tanto genere abrasión. A continuación se tamiza la muestra por medio de una máquina de tamizado con una altura de oscilación de 1,2 mm durante cinco minutos a través del tamiz de análisis mencionados anteriormente, desechándose el grano inferior de nuevo y recuperándose el grano nominal, que depende de la distribución de grano de la muestra en cuestión (por ejemplo grano nominal superior a 0,315 mm) hasta 0,1 mg de forma precisa en el frasco de pesada con tapa. El cálculo de la dureza a la abrasión tiene lugar como porcentaje en masa en % de acuerdo con la siguiente fórmula: dureza a la abrasión [%] = $(100 \times \text{retropesada [g]} / \text{pesada [g]})$.

De acuerdo con este método de determinación modificado por la solicitante, a diferencia de la norma CEFIC mencionada anteriormente, la resistencia a la abrasión de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende al menos al 75 %, en particular al menos al 80 %, preferentemente al menos al 85 %, de manera especialmente preferente al menos al 90 %, de manera muy especialmente preferente al menos al 95 %.

ES 2 470 616 T3

Tal como se expuso anteriormente, una particularidad adicional de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención ha de observarse en que disponen también de una cierta microporosidad y por lo tanto también de una cierta superficie de microporos (es decir superficie que está formada por poros con diámetro de poro de $\leq 20 \text{ \AA}$). En general la superficie de microporos formada por poros con diámetros de poro de $\leq 20 \text{ \AA}$ según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende al menos a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular al menos a $1.100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente al menos a $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$, y se encuentra en general en el intervalo de 1.000 a $1.800 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular de 1.100 a $1.600 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 1.200 a $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$.

En general la superficie de microporos formada por poros con diámetros de poro de $\leq 20 \text{ \AA}$ según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende al menos al 30% , en particular al menos al 40% , preferentemente al menos al 50% , de la superficie de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención. En particular la superficie de microporos formada por poros con diámetros de poro de $\leq 20 \text{ \AA}$ según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encuentra en el intervalo del 50 al 90% , en particular del 55 al 85% , preferentemente del 60 al 80% , de la superficie de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención.

También el volumen con respecto al peso al volumen $V_{\text{ads}}(\text{N}_2)$ de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención a diferentes presiones parciales p/p_0 es muy grande:

De este modo el volumen de N_2 adsorbido con respecto al peso V_{ads} (peso) de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, determinado a una presión parcial p/p_0 de $0,25$, asciende al menos a $300 \text{ cm}^3/\text{g}$, en particular al menos a $350 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferentemente al menos a $375 \text{ cm}^3/\text{g}$, y se encuentra en particular en el intervalo de 300 a $800 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferentemente de 350 a $700 \text{ cm}^3/\text{g}$, de manera especialmente preferente de 375 a $650 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En general el volumen de N_2 adsorbido con respecto al volumen V_{ads} (vol.) de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, determinado a una presión parcial p/p_0 de $0,25$, asciende al menos a $75 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, en particular al menos a $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, y se encuentra en particular en el intervalo de 75 a $300 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, preferentemente de 80 a $275 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, de manera especialmente preferente de 90 a $250 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

En general el volumen de N_2 adsorbido con respecto al peso V_{ads} (peso) de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, determinado a una presión parcial p/p_0 de $0,995$, asciende al menos a $400 \text{ cm}^3/\text{g}$, en particular al menos a $450 \text{ cm}^3/\text{g}$, y se encuentra en particular en el intervalo de 400 a $2.300 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferentemente de 450 a $2.200 \text{ cm}^3/\text{g}$, de manera especialmente preferente de 750 a $2.100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En general el volumen de N_2 adsorbido con respecto al volumen V_{ads} (vol.) de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, determinado a una presión parcial p/p_0 de $0,995$, asciende al menos a $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, en particular al menos a $250 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, y se encuentra en particular en el intervalo de 200 a $500 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, preferentemente de 250 a $400 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, de manera especialmente preferente de 275 a $380 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención están formados a base de carbón activo en forma de grano, en particular en forma esférica, cuyo diámetro de partícula medio, determinado según ASTM D2862-97/04, se encuentra en general en el intervalo de $0,01$ a $2,0 \text{ mm}$, en particular de $0,01$ a $1,0 \text{ mm}$, preferentemente de $0,05$ a $0,9 \text{ mm}$, de manera especialmente preferente de $0,1$ a $0,8 \text{ mm}$, de manera muy especialmente preferente de $0,15$ a $0,7 \text{ mm}$.

El contenido de ceniza de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, determinado según ASTM D2866-94/04, asciende como máximo al 1% , en particular como máximo al $0,8 \%$, preferentemente como máximo al $0,6 \%$, de manera especialmente preferente como máximo al $0,5 \%$.

El contenido de humedad determinado según ASTM D2867-04/04 de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención asciende como máximo al 1% , en particular como máximo al $0,5 \%$, preferentemente como máximo al $0,2 \%$.

Los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención presentan en general una densidad aparente (*bulk density*), determinada según ASTM B527-93/00, en el intervalo de 150 a 750 g/l , en particular de 175 a 650 g/l , preferentemente de 200 a 600 g/l .

De acuerdo con una forma de realización particular de la presente invención son objeto de la presente invención adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo en forma de granos de carbón activo discretos, preferentemente en forma esférica, en particular tal como se describió anteriormente, que se caracterizan por los siguientes parámetros:

- un porcentaje de volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 \AA de al menos el 70% del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento,
- un diámetro de poro medio de más de 25 \AA ,

- una superficie BET de al menos 1.250 m²/g,
 - un valor de azul de metileno de al menos 15 ml y
- 5 • un índice de melaza de al menos 300.

Otro objetivo de la presente invención, de acuerdo con un **segundo** aspecto de la presente invención, es el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la presente invención. Objeto de la presente invención de acuerdo con este aspecto de invención es por lo tanto un procedimiento para la producción de los adsorbentes de alto rendimiento descritos anteriormente a base de carbón activo, en el que un material de partida que contiene carbono en forma de copolímeros de estireno/divinilbenceno sulfonados en primer lugar se carboniza y a continuación se activa, llevándose a cabo la activación en dos etapas, sometiéndose el material de partida carbonizado en primer lugar en una primera etapa de activación a una activación en una atmósfera que contiene vapor de agua, seguido de una segunda etapa de activación de la activación en una atmósfera que contiene CO₂.

En lo que se refiere los materiales de partida que contienen carbono utilizados para la producción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, pueden utilizarse en particular poliestirenos reticulados con divinilbenceno sulfonados, preferentemente en forma de grano, de manera especialmente preferente en forma esférica. El contenido de divinilbenceno de los copolímeros de estireno/divinilbenceno sulfonados usados como materiales de partida para la producción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención se encontrará en particular en el intervalo del 1 al 20 % en peso, en particular del 1 al 15 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, con respecto a los copolímeros de estireno/divinilbenceno. Los copolímeros de partida pueden seleccionarse en principio del tipo de gel o también del tipo macroporoso. Cuando se parte de materiales de partida no sulfonados, la sulfonación puede llevarse a cabo *in situ* (en particular antes y/o durante la carbonización), en particular con métodos en sí conocidos para el experto, preferentemente por medio de ácido sulfúrico y/o ácido sulfúrico fumante y/o SO₃; esto es en sí conocido por el experto (véase para ello también el estado de la técnica expuesto al principio). Como materiales de partida especialmente han dado buen resultado tipos en forma de gel o macroporosos de las resinas de intercambiador de iones correspondientes o de las etapas previas no sulfonadas de resinas de intercambiador de iones, que deben estar aún sulfonadas.

Durante la carbonización (denominado también como pirólisis, combustión nuclear o carbonización a baja temperatura) tiene lugar la conversión de los polímeros de partida que contienen carbono para dar carbono, es decir en otras palabras se carboniza el material de partida que contiene carbono. Durante la carbonización de los granos de polímero orgánicos mencionados anteriormente, en particular esferas de polímero, a base de estireno y divinilbenceno, que contienen grupos ácido sulfónico, la escisión de los grupos ácido sulfónico durante la carbonización lleva a radicales libres y por lo tanto a reticulaciones, sin que diera residuo de pirólisis (= carbono) alguno. En general la carbonización se lleva a cabo bajo atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) o en todo caso atmósfera ligeramente oxidante. Igualmente puede ser ventajoso añadir durante la carbonización, en particular a mayores temperaturas (por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 500 a 650 °C), a la atmósfera inerte en menores cantidades de oxígeno, en particular en forma de aire (por ejemplo del 1 al 5 %), para provocar una oxidación de la cadena de polímero carbonizada y de esta manera facilitar la activación posterior. En general la carbonización se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 950 °C, en particular de 150 a 900 °C, preferentemente de 300 a 850 °C. La duración total de la carbonización se encuentra a este respecto aproximadamente en 30 minutos a aproximadamente 10 horas, en particular de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas.

A continuación de la carbonización se somete el producto intermedio carbonizado a una activación, al final de la cual resultan los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención a base de carbón activo en forma de grano, en particular forma esférica. El principio fundamental de la activación consiste en descomponer una parte del carbono generado durante la carbonización de manera selectiva y dirigida en condiciones adecuadas. Con ello se generan numerosos poros, ranuras y grietas, y la superficie con respecto a la unidad de masa aumenta considerablemente. Es decir, con la activación se efectúa una combustión nuclear dirigida del carbón. Dado que durante la activación se descompone carbono, en este proceso se produce una pérdida de sustancia que, en condiciones óptimas, es equivalente a un aumento de la porosidad y un aumento de la superficie interna y del volumen de poros. La activación tiene lugar por lo tanto en condiciones oxidativas selectivas o controladas.

La particularidad de la producción de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención puede apreciarse, además de la elección del material de partida descrito previamente, en la realización del procedimiento especial, en particular en la cualidad de dos etapas de la activación, sometiéndose el material de partida carbonizado en primer lugar en una primera etapa de activación a una activación en una atmósfera que contiene vapor de agua y siguiendo a esto una segunda etapa de activación en una atmósfera que contiene CO₂. Tal como han arrojado los ensayos de la solicitante, sorprendentemente sólo la realización separada de estas etapas de activación en el orden mencionado anteriormente, lleva a los productos deseados. La inversión del orden de las etapas de activación o una etapa de activación realizada conjuntamente en una atmósfera de vapor de agua/dióxido de carbono lleva por el contrario a productos con claramente menos intensidad de carga, que no presentan las propiedades deseadas, en particular no la alta porosidad total con un alto porcentaje de mesoporos/macroporos y un

volumen de microporos absoluto relativamente alto así como una alta estabilidad mecánica. Tal como han mostrado los ensayos de la solicitante sorprendentemente, en el caso de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la activación de vapor de agua lleva principalmente a la formación del porcentaje de microporos, mientras que la activación de dióxido de carbono contribuye principalmente a la formación de los mesoporos y macroporos, teniendo lugar sorprendentemente la formación del volumen de mesoporos y macroporos no a expensas del volumen de microporos o viceversa. Recientemente y de forma sorprendente es por lo tanto común que de esta manera puede alcanzarse un volumen de poros total muy grande con una estabilidad muy grande y resistencia a la abrasión así como un porcentaje de mesoporos y macroporos muy alto con al mismo tiempo un alto porcentaje de microporos (es decir la formación de mesoporos y macroporos en la enorme manifestación, en el caso de los productos de acuerdo con la invención, no lleva a una reducción del porcentaje de microporos, tal como es habitual en el estado de la técnica). Más bien, se alcanza un alto porcentaje de microporos con al mismo tiempo un alto porcentaje de volumen de mesoporos/macroporos. En general se procede de tal manera que la primera etapa de activación se lleva a cabo a temperaturas de 700 a 1.300 °C, en particular de 800 a 1.200 °C, preferentemente de 850 a 950 °C, y/o a lo largo de una duración de 5 a 24 horas, preferentemente de 5 a 15 horas, en particular de 6 a 12 horas. Habitualmente la duración de la primera etapa de activación puede controlarse en función de alcanzar un índice de yodo predeterminado; por ejemplo la primera etapa de activación puede llevarse a cabo hasta alcanzar un índice de yodo de al menos 1.000 mg/g, en particular al menos 1.250 mg/g. La atmósfera de la primera etapa de activación comprende o se compone de vapor de agua, en particular una mezcla de vapor de agua/gas inerte, preferentemente una mezcla de vapor de agua/nitrógeno. Por los motivos mencionados anteriormente es en el contexto de la primera etapa de activación ha de descartarse la presencia de otros gases de activación como vapor de agua, en particular la presencia de óxidos de carbono (por ejemplo CO₂), oxígeno y/o amoníaco. Se obtienen buenos resultados cuando el caudal o la cantidad utilizada de vapor de agua asciende a de 25 a 350 l/h, en particular de 50 a 300 l/h, calculado como agua (es decir agua líquida a 25 °C y a presión atmosférica). En función de la cantidad de material de partida que va a activarse (= carbonizado producido previamente en el contexto de la carbonización) la cantidad utilizada o el caudal en masa de vapor de agua ascenderá de manera ventajosa de 0,01 a 50 l/(h · kg), en particular de 0,02 a 25 l/(h · kg), preferentemente de 0,02 a 5 l/(h · kg), calculado como agua (es decir agua líquida a 25 °C y a presión atmosférica) y con respecto a material de partida que va a activarse con vapor de agua.

En lo que se refiere a la segunda etapa de activación, entonces en general se procede de tal manera que la segunda etapa de activación se lleva a cabo a temperaturas de 700 a 1.300 °C, en particular de 800 a 1.200 °C, preferentemente de 850 a 950 °C, y/o a lo largo de una duración de 1 a 10 horas, en particular de 3 a 8 horas. La atmósfera de la segunda etapa de activación comprende o se compone de CO₂ en particular CO₂ puro o una mezcla de CO₂/gas inerte, en particular una mezcla de CO₂/nitrógeno, prefiriéndose especialmente dióxido de carbono puro. Por los motivos mencionados anteriormente, en el contexto de la segunda etapa de activación ha de descartarse la presencia de otros gases de activación como CO₂, en particular la presencia de vapor de agua. Se obtienen buenos resultados cuando el caudal o la cantidad utilizada de CO₂ asciende a de 10 a 250 m³/h, en particular de 20 a 200 m³/h, (con respecto a CO₂ puro). En función de la cantidad de material de partida que va a activarse, la cantidad utilizada o el caudal en masa de CO₂ ascenderá ventajosamente a de 0,001 a 100 m³/(h · kg), en particular de 0,01 a 50 m³/(h · kg), preferentemente de 0,05 a 10 m³/(h · kg), calculado como CO₂ gaseoso puro en condiciones de activación, en particular a la presión respectiva y a la temperatura respectiva, que se seleccionan para la activación, y con respecto a material de partida que va a activarse con CO₂.

Habitualmente se procede de tal manera que la primera y segunda etapa de activación se funden entre sí (por ejemplo mediante variación de la atmósfera de activación dentro del mismo aparato).

En particular es sorprendente que, por un lado, la realización de acuerdo con la invención de la activación permita un control exacto de la porosidad con respecto al porcentaje de microporos, de mesoporos y de macroporos y, por otro lado, a pesar de la alta porosidad con al mismo tiempo alta mesoporosidad y macroporosidad y también buena microporosidad resulte una resistencia a la presión mecánica y resistencia a la abrasión extremadamente alta. No cabía esperar que, de esta manera, se generara una alta mesoporosidad y macroporosidad con al mismo tiempo una microporosidad suficiente.

Mediante la variación de las condiciones de activación previamente especificadas puede ajustarse o controlarse de manera dirigida la porosidad. De esta manera pueden los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención, por así decirlo, hacerse a medida. Los adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo con una alta mesoporosidad y macroporosidad con al mismo tiempo una buena microporosidad y al mismo tiempo alta estabilidad y resistencia a la abrasión no se conocen por el estado de la técnica. Asimismo, ha de ponerse de relieve el comportamiento de adsorción excelente con respecto a moléculas de casi cualquier tamaño de molécula a consecuencia de la presencia de todo tipo de poros en cantidades o porcentajes relativamente grandes. Igualmente ha de ponerse de relieve también la capacidad de impregnación excelente de los productos de acuerdo con la invención con catalizadores o metales o sales de metal.

Las representaciones de las figuras de acuerdo con la figura 1 y la figura 2 muestran isotermas de adsorción de N₂ para dos adsorbentes de alto rendimiento diferentes de acuerdo con la invención, que se han producido en diferentes condiciones de activación. Las propiedades fisicoquímicas de los dos adsorbentes de alto rendimiento de

acuerdo con la invención se resumen además en la siguiente tabla 1. Para la comparación se expone en la misma también un carbón activo habitual en el comercio de la empresa Kureha con las propiedades fisicoquímicas en cuestión.

5 Los datos reproducidos en la tabla 1 muestran la superioridad de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención con respecto a un carbón activo del estado de la técnica: la combinación de una alta porosidad total con alto porcentaje de volumen de mesoporos/macroporos con alta superficie BET y al mismo tiempo buena microporosidad absoluta, mayor estabilidad mecánica y propiedades de adsorción excelentes puede encontrarse en esta combinación, además de los parámetros fisicoquímicos restantes, sólo en el caso de los adsorbentes de alto
10 rendimiento de acuerdo con la invención. Es decir, de acuerdo con la invención pueden producirse adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo en forma de grano, en particular forma esférica, que superan a los productos habituales en el comercio.

Los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención expuestos en la tabla 1 “carbón activo I” y “carbón activo II” se producen en cada caso tal como sigue: etapas previas de intercambiador de iones secadas, habituales en el comercio, a base de copolímeros de poliestireno reticulados con divinilbenceno con un contenido de divinilbenceno de aproximadamente el 4 % se sulfonan a temperaturas de 100 °C a 150 °C con una mezcla de ácido sulfúrico/ácido sulfúrico fumante de manera en sí conocida. Entonces se carboniza de manera en sí conocida a temperaturas hasta 850 °C durante cuatro horas bajo atmósfera de nitrógeno y a continuación se inicia la activación.
15 Mientras que en el caso de la producción del carbón activo I de acuerdo con la invención, la primera etapa de activación (“activación de vapor de agua”) se llevó a cabo durante una duración de aproximadamente 8,5 horas a aproximadamente 900 °C con un caudal de vapor de agua de aproximadamente 100 m³/h y la segunda etapa de activación (“activación de dióxido de carbono”) se llevó a cabo durante una duración de aproximadamente 8,0 horas a aproximadamente 900 °C con un caudal de dióxido de carbono de aproximadamente 35 m³/h, se llevaron a cabo
20 por el contrario en el caso de la producción del carbón activo II de acuerdo con la invención, la primera activación (“activación de vapor de agua”) durante una duración de aproximadamente 10,5 horas a aproximadamente 925 °C con un caudal de vapor de agua de aproximadamente 125 m³/h y la segunda etapa de activación (“activación de dióxido de carbono”) durante una duración de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 925 °C con un caudal de dióxido de carbono de aproximadamente 40 m³/h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se obtienen
25 los productos de acuerdo con la invención expuestos en la tabla 1.

A su vez, otro objetivo de la presente invención, de acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, es el uso de acuerdo con la invención de los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la presente invención.

35 De este modo, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son adecuados en particular para la adsorción de sustancias tóxicas, sustancias nocivas y olores, por ejemplo a partir de corrientes de gas o de aire. Además, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son adecuados también para la limpieza y tratamiento de gases, en particular para la limpieza de aire, así como de líquidos, tales como en particular agua (por ejemplo tratamiento de agua potable). En particular, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son adecuados para la impregnación (por ejemplo con catalizadores o metales o sales de metal).
40

Además, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo también para su uso para o en la industria alimentaria, en particular para el tratamiento y/o decoloración de alimentos.

45 Además, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención pueden usarse también en materiales para filtro de adsorción o para la producción de materiales para filtro de adsorción. Los materiales para filtro de adsorción de este tipo pueden utilizarse en particular para la producción de ropa de protección, por ejemplo de trajes de protección, guantes de protección, ropa interior de protección, zapatos de protección, etc., en particular para el sector civil o militar (por ejemplo protección ABQ).
50

Además, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son adecuados también para su uso en el campo de la medicina o farmacia, en particular como fármaco o como constituyente fármaco.

55 Por último, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención pueden servir también como depósito de sorción para gases y líquidos.

Debido a su alta porosidad total con alta mesoporosidad y macroporosidad y asimismo una cierta microporosidad y al mismo tiempo una excelente estabilidad mecánica con excelentes propiedades de adsorción, los adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención son claramente superiores a adsorbentes del estado de la técnica comparables.
60

Otras configuraciones, modificaciones y variaciones de la presente invención son reconocibles y realizables sin más para el experto con la lectura de la descripción, sin que éste abandone el contexto de la presente invención.

Tabla 1: Comparación de parámetros fisicoquímicos de dos adsorbentes de alto rendimiento de acuerdo con la invención a base de carbón activo de forma esférica por un lado y carbón activo en forma esférica habitual en el comercio de la empresa Kureha por otro lado

	Carbón activo I de acuerdo con la invención		Carbón activo II de acuerdo con la invención		Carbón activo habitual en el comercio de la empresa Kureha
	Después de la primera etapa de activación (producto intermedio)	Después de la segunda etapa de activación (producto final)	Después de la primera etapa de activación (producto intermedio)	Después de la segunda etapa de activación (producto final)	
Volumen de poros total (Gurvich) ($p/p_0 = 0,995$) [cm^3/g] **	0,6267	1,7890	0,7510	3,1590	0,5891
Diámetro de poro medio [Å]	18,08	42,05	19,05	62,75	17,89
BET (múltiples puntos, MP) ($p/p_0 = 0,05-0,1$) (ASTM D6556-04) [m^2/g] **	1.387	1.702	1.577	2.013	1.317
Volumen de microporos (negro de carbono) [cm^3/g] *	0,5524	0,5082	0,6211	0,5311	0,5240
Porcentaje de los microporos en el volumen de poros total [%] *	88,1	28,4	82,7	16,8	88,95
Volumen adsorbido de N_2 ($p/p_0 = 0,25$) con respecto al peso [cm^3/g] **	368	463	422	563	349
Volumen adsorbido de N_2 ($p/p_0 = 0,25$) con respecto al volumen [cm^3/cm^3] **	233	138	227	101	206
Volumen adsorbido de N_2 ($p/p_0 = 0,995$) con respecto al peso [cm^3/g] **	404	1.154	484	2.037	380
Volumen adsorbido de N_2 ($p/p_0 = 0,995$) con respecto al volumen [cm^3/cm^3] **	256	344	261	365	224
Superficie de microporos (negro de carbono) [cm^2/g] *	1.342	1.261	1.499	1.288	1.271
Suma de volumen de mesoporos y macroporos (= denominado volumen de poros exterior) (negro de carbono) [cm^3/g] ***	0,0743	1,2808	0,1299	2,6279	0,07
Porcentaje de los mesoporos y macroporos en el volumen de poros total (= porcentaje del denominado volumen de poros exterior con respecto a volumen de poros total) [%] ***	11,9	71,6	17,3	83,2	11,1
Superficie de los mesoporos y macroporos (= denominada superficie de poros exterior) (negro de carbono) [cm^2/g] ***	45	441	78	725	46

	Carbón activo I de acuerdo con la invención		Carbón activo II de acuerdo con la invención		Carbón activo habitual en el comercio de la empresa Kureha
	Después de la primera etapa de activación (producto intermedio)	Después de la segunda etapa de activación (producto final)	Después de la primera etapa de activación (producto intermedio)	Después de la segunda etapa de activación (producto final)	
Porcentaje de la superficie de poros de los mesoporos y macroporos con respecto a la superficie BET (= porcentaje de la denominada superficie de poros exterior con respecto a la superficie BET) (MP) [%]***	3,2	25,9	4,9	36,0	3,5
Adsorbato	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
Adsorción de butano (ASTM D5742-95/00) [%]	30,9	42,4	35,4	52,9	29,2
Índice de yodo (ASTM D4607-94/99) [mg/g]	1.413	1.588	1.490	1.750	1.343
Índice de azul de metileno (CEFIC) [ml]	19,9	34,8	27,2	38,9	< 10
Índice de melaza (PACS) [adimensional]	96	1.020	142	1.174	< 100
Resistencia a la abrasión (método interno) [%]	98,22	90,38	99,2	90,04	< 90

*Microporos: poros con diámetros de poro ≤ 20 Å ** p/p₀ = presión parcial o intervalo de presiones parciales ***Mesoporos y macroporos: nombre colectivo para todos los poros con diámetros de poro > 20 Å

REIVINDICACIONES

1. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo en forma de granos de carbón activo discretos, preferentemente de forma esférica, en los que
- el volumen de poros total según Gurvich de los adsorbentes de alto rendimiento asciende al menos a 0,8 cm³/g,
 - al menos el 70 % del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento está formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å,
 - los adsorbentes de alto rendimiento presentan un diámetro de poro medio de más de 25 Å,
 - los adsorbentes de alto rendimiento presentan una superficie BET de al menos 1.250 m²/g y
 - los adsorbentes de alto rendimiento presentan un índice de yodo de al menos 1.350 mg/g.
2. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el volumen de poros total según Gurvich de los adsorbentes de alto rendimiento asciende al menos a 1,0 cm³/g, preferentemente al menos 1,2 cm³/g, y/o por que el volumen de poros total según Gurvich de los adsorbentes de alto rendimiento alcanza valores de hasta 2,0 cm³/g, en particular de hasta 2,5 cm³/g, preferentemente de hasta 3,0 cm³/g, de manera especialmente preferente de hasta 3,5 cm³/g.
3. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** el volumen de poros formado por poros con diámetros de poro de más de 20 Å según negro de carbono de los adsorbentes de alto rendimiento se encuentra en el intervalo de 0,4 a 3,3 cm³/g, en particular de 0,8 a 3,2 cm³/g, preferentemente de 1,0 a 3,1 cm³/g, de manera especialmente preferente de 1,2 a 3,0 cm³/g, de manera muy especialmente preferente de 1,2 a 2,8 cm³/g.
4. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** al menos el 75 %, de manera muy especialmente preferente al menos el 80 %, del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento está formado por el volumen de poros de poros con diámetros de poro de más de 20 Å y/o por que del 70 % al 95 %, preferentemente del 70 % al 90 %, de manera especialmente preferente del 70 al 85 %, del volumen de poros total de los adsorbentes de alto rendimiento está formado por el volumen de poros de poros con diámetros de poro de más de 20 Å.
5. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** el diámetro de poro medio de los adsorbentes de alto rendimiento asciende al menos a 30 Å, en particular al menos a 35 Å, preferentemente al menos a 40 Å, y/o por que el diámetro de poro medio de los adsorbentes de alto rendimiento se encuentra en el intervalo de 25 a 75 Å, en particular de 30 a 75 Å, preferentemente de 35 a 70 Å, de manera especialmente preferente de 40 a 65 Å.
6. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** la superficie BET de los adsorbentes de alto rendimiento se encuentra en el intervalo de 1.250 m²/g a 2.800m²/g, en particular de 1.400 a 2.500 m²/g, preferentemente de 1.500 a 2.300 m²/g, de manera especialmente preferente de 1.600 a 2.100 m²/g.
7. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los adsorbentes de alto rendimiento presentan una adsorción de butano de al menos el 30 %, en particular al menos del 35 %, preferentemente al menos del 40 %, y/o por que los adsorbentes de alto rendimiento presentan una adsorción de butano en el intervalo del 30 al 80 %, en particular del 35 al 75 %, preferentemente del 40 al 70 %.
8. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los adsorbentes de alto rendimiento presentan un índice de yodo en el intervalo de 1.350 a 2.100 mg/g, en particular de 1.350 a 2.000 mg/g, preferentemente de 1.350 a 1.900 mg/g.
9. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los adsorbentes de alto rendimiento presentan un valor de azul de metileno de al menos 15 ml, en particular de al menos 17 ml, preferentemente de al menos 19 ml, y/o por que los adsorbentes de alto rendimiento presentan un valor de azul de metileno en el intervalo de 15 a 60 ml, en particular de 17 a 50 ml, preferentemente de 19 a 45 ml.
10. Adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** los adsorbentes de alto rendimiento presentan un índice de melaza de al menos 300, en particular de al menos 350, preferentemente de al menos 400, y/o por que los adsorbentes de alto rendimiento presentan un índice de melaza en el intervalo de 300 a 1.400, en particular de 350 a 1.300, preferentemente de 400 a 1.250, de manera muy especialmente preferente de 700 a 1.200.

- 5 11. Procedimiento para la producción de los adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que un material de partida que contiene carbono en forma de copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados en primer lugar se carboniza y a continuación se activa, **caracterizado por que** la activación se lleva a cabo en dos etapas, sometiéndose el material de partida carbonizado en primer lugar en una primera etapa de activación a una activación en una atmósfera que contiene vapor de agua, seguido de una segunda etapa de activación de la activación en una atmósfera que contiene CO₂.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la atmósfera de la primera etapa de activación comprende o se compone de vapor de agua, en particular una mezcla de vapor de agua/gas inerte, preferentemente una mezcla de vapor de agua/nitrógeno, en particular ascendiendo el caudal de vapor de agua a de 25 a 350 m³/h, en particular a de 50 a 300 m³/h, con respecto a vapor de agua puro, y/o en particular ascendiendo el caudal en masa de vapor de agua a de 0,01 a 50 l/(h · kg), en particular a de 0,02 a 25 l/(h · kg), preferentemente a de 0,02 a 5 l/(h · kg), calculado como agua y con respecto a la cantidad de material de partida que va a activarse con vapor de agua.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la primera etapa de activación se lleva a cabo hasta alcanzar un índice de yodo predeterminado, en particular hasta alcanzar un índice de yodo de al menos 1.004 mg/g, en particular al menos 1.250 mg/g.
- 20 14. Uso de los adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores para la adsorción de sustancias tóxicas, sustancias nocivas y olores, en particular a partir de corrientes de gas o de aire, o para la limpieza o el tratamiento de gases, en particular aire o líquidos, en particular agua.
- 25 15. Uso de los adsorbentes de alto rendimiento a base de carbón activo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores para su uso en materiales para filtro de adsorción, en particular para la fabricación de ropa de protección.

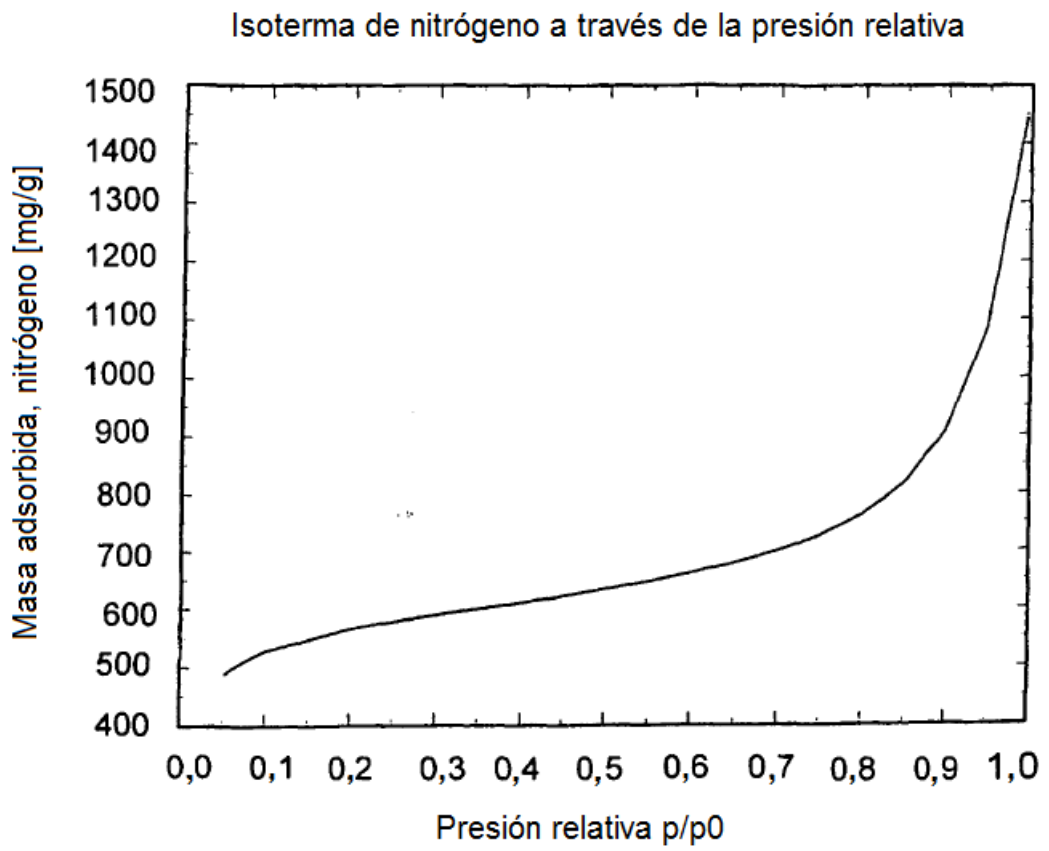


Fig. 1

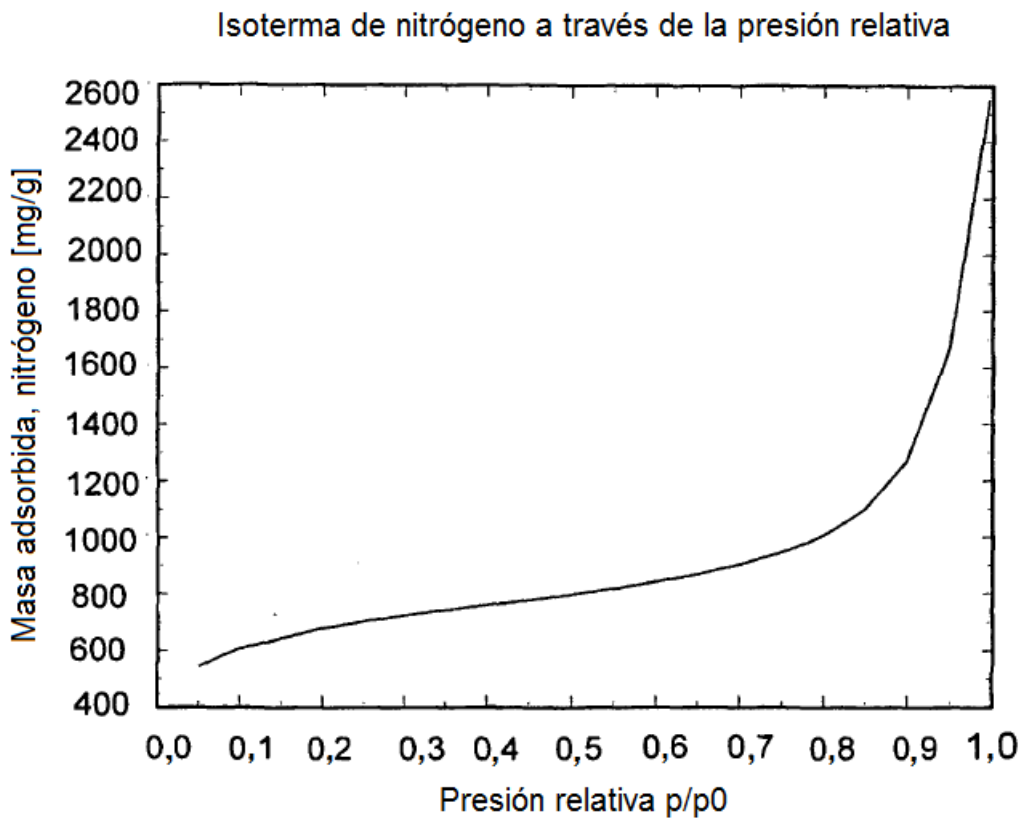


Fig. 2