



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 569**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C01B 31/10 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03722028 .2**

86 Fecha de presentación : **07.05.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1503959**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

54

Título: **Eliminación de cloraminas del agua potable con un carbono activado mejorado.**

30

Prioridad: **10.05.2002 US 144201**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73

Titular/es: **MeadWestvaco Corporation**
P.O. Box 118005
Charleston, South Carolina 29423-8005, US

72

Inventor/es: **Baker, Frederick, Stanley y**
Bryne, Jane, Fiona

74

Agente: **Díaz Núñez, Joaquín**

ES 2 271 569 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

Eliminación de cloraminas del agua potable con un carbono activado mejorado.

5 Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

10 La invención presente se refiere a mejoras en el uso de un carbono activado catalíticamente de alto rendimiento para la eliminación de cloraminas de las corrientes de fluido que contienen cloramina. En particular, esta solicitud se refiere al uso de filtros de bloques de carbono activado catalíticamente de alto rendimiento para la eliminación de cloraminas de las corrientes de fluido que contienen cloramina.

2. Descripción de la técnica anterior

15 Mientras que la cloración ha hecho que el aprovisionamiento de agua en los Estados Unidos esté libre de bacterias, virus y parásitos que producen enfermedades, un subproducto insano de agua dorada que contiene sustancias orgánicas naturales es la producción de triclorometanos que se han relacionado con el aumento del riesgo de cáncer. Un modo de reducir este riesgo es cambiar la desinfección de cloro por desinfección de cloramina. Las cloraminas están formadas a partir de la reacción entre el amoníaco y el cloro. Así, añadiendo amoníaco (NH_3) a un sistema de cloración, transformamos el cloro en cloraminas. De modo específico, la monocloramina, a continuación llamada "cloramina" en concentraciones débiles proviene de la desinfección de fuentes de agua potable. Para mejorar el gusto y el olor del agua y para eliminar la cloramina tóxica inherente, el agua es normalmente puesta en contacto con carbono activado. La capacidad de las materias carbonadas, tales como el carbono activado, para eliminar la cloramina de las corrientes acuosas es generalmente bien conocida. Es también conocido que mejoras en la eliminación de cloramina pueden ser conseguidas reduciendo el índice granulométrico del carbono y aumentando el tiempo de contacto haciendo el vacío en el carbono. En ciertas aplicaciones, tales como los dializadores renales, grados elevados de eliminación de cloramina son particularmente importantes. Aunque se sepa que parámetros tales como el tiempo de contacto y el índice granulométrico afectan la eficacia de la eliminación de cloramina, ea rendimiento de la eliminación no es bien comprendida ni particularmente efectiva.

30 El carbono activado es utilizado para el tratamiento de agua bajo la forma de carbono activado en polvo, carbono activado granulado o carbono activado con formas tales como pastillas o bolitas. Otra forma de carbono activado con formas, a menudo recomendada para el tratamiento de agua en el punto de uso (POU) y en el punto de admisión (POE), es el carbono activado en bloque lleno. El carbono activado en bloque es una mezcla comprimida de carbono activado seleccionado y una materia ligante, como el polietileno de alta densidad (HDPE) que es capaz de absorber una variedad amplia de materias orgánicas. El agua es forzada a pasar a través de los poros del bloque de carbono densamente comprimido, donde una combinación de filtración mecánica, absorción electrocinética, y absorción físico/química tiene lugar para reducir o eliminar una amplia variedad de contaminantes.

40 La Patente de los Estados Unidos No 5.338.458, solicitada el 16 de agosto de 1994 por Carrubba *et al.*, cuyo título es "Método para Eliminar la Cloramina con Carbono Catalítico", muestra un procedimiento mejorado para la eliminación de cloramina de los medios gaseosos o líquidos poniendo en contacto este medio con un carbón de leña carbonizado catalíticamente activo. En la práctica, sin embargo, un producto fabricado según la patente maestra resultó ser falto de efectividad para eliminar la cloramina del agua potable. De modo adicional, ensayos para reiterar incluso el rendimiento relativamente pobre del producto comercial basado en la Patente '458 (Centaur[®]) en forma de bloque lleno no fueron satisfactorios. Aparentemente, la repercusión del componente ligante disminuye de modo apreciable el rendimiento de los carbonos para la eliminación de cloramina de la técnica anterior.

50 De ese modo, el objeto de la invención presente es proporcionar un método mejorado para la eliminación de cloramina del agua potable. Otro objeto de la invención es proporcionar un carbono activado que sea catalíticamente activo para la eliminación de cloramina a parte de otros factores tales como un tiempo de contacto prolongado, el índice granulométrico y similares, estos factores son conocidos por que afectan a la eliminación de cloramina. Finalmente, un objeto de esta invención es proporcionar un método mejorado para eliminar cloramina utilizando un carbono activado que sea catalíticamente activo para la eliminación de cloramina bajo la forma de un carbono activado en bloque lleno.

Resumen de la invención

60 La invención presente preve un procedimiento para la eliminación de cloraminas de soluciones o corrientes de fluido que comprenden la etapa de poner en contacto dichas soluciones o corrientes con un carbono activado que ha sido tratado por un procedimiento de pirolizar el carbono pasando al mismo tiempo un flujo de gas formado por una mezcla de NH_3 y un gas que contiene oxígeno a través del carbono, en el cual el carbono activado tratado se forma desde la materia lignocelulósica.

65 De modo general, la invención presente comprende un método para aumentar la eliminación de cloramina del medio acuoso poniendo en contacto dicho medio con un carbono activado catalíticamente. Los carbonos acelerados catalíticamente utilizados en la invención presente pueden ser preparados desde materias carbonadas que han sido

puestas en contacto o que han sido expuestas de otro modo con compuestos que contienen nitrógeno a temperaturas superiores a los 700°C.

5 Los productos de salida carbonados a partir de los cuales tales carbonos son producidos son relativamente pobres en nitrógeno, habitualmente materias lignocelulósicas. Las materias lignocelulósicas pueden incluir carbonos derivados del bosque, huesos de aceituna y cáscaras de nueces diversas, incluido el coco. Los productos de salida pobres en nitrógeno pueden ser tratados como carbonos de leña carbonizados a baja temperatura o como carbonos de leña carbonizados a alta temperatura tales como los carbonos acelerados. Estos carbonos pueden ser oxidados antes, durante o después de la carbonización. Sin embargo, todos los carbonos de leña pobres en nitrógeno deben ser puestos en contacto o deben ser expuestos de otro modo con compuestos que contengan nitrógeno tales como el amoníaco, la urea o similares a temperaturas elevadas, durante la pirólisis a altas temperaturas con un agente que gasifica, como vapor de agua o dióxido de carbono. De modo adicional, es esencial que el producto final en todos los casos descritos más arriba sea enfriado hasta temperaturas inferiores a 400°C, preferentemente a 200°C, en una atmósfera sin oxígeno o de otro modo inerte. En la invención del carbono en bloque, después de haber tratado el carbono, es mezclado con una materia ligante y la mezcla se produce con la forma deseada. En un modo de realización preferente, la materia ligante es un compuesto orgánico, como un polímero, que ha sido calentado hasta una temperatura por lo menos superior a su temperatura de transición vítrea (preferentemente, superior a su punto de fusión), y damos a la mezcla la forma deseada antes de la re-solidificación del ligante. De modo alternativo, la materia ligante puede ser también inorgánica, como una o varias arcillas.

20 Los carbonos activos catalíticos de la presente invención son diferenciados de carbonos de la técnica anterior por su capacidad para extraer una gran cantidad de cloramina del agua potable más rápidamente. Cuando han sido sometidos a un test bajo condiciones prácticamente equivalentes de tiempo de contacto, índice granulométrico, concentración de cloramina y similares, estos carbonos activos catalíticos eliminan cloramina de modo mucho más efectivo que las materias carbonadas de la técnica anterior que han sido utilizadas para esta aplicación en el pasado, incluyendo los carbonos de leña carbonados de la Patente US 5.338.458. Otras ventajas de la invención presente se verán claramente según el examen de la descripción detallada de los presentes modos de realización preferente.

Descripción breve de los dibujos

30 La Fig. 1 es una representación gráfica del rendimiento en la reducción de cloramina de productos carbonados de la invención y del producto carbonado de la técnica anterior según una base gravimétrica.

35 La Fig. 2 es una representación gráfica del rendimiento en la reducción de cloramina de productos carbonados de la invención y del producto carbonado de la técnica anterior según una base volumétrica.

la Fig. 3 es una representación gráfica de la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para los productos carbonados de la invención y para el producto carbonado de la técnica anterior.

40 La Fig. 4 es una representación gráfica de la falta de correlación entre el rendimiento en la reducción de cloramina y el "tiempo t^{3/4}" de productos carbonados catalíticos.

La Fig. 5 es una representación gráfica de la correlación entre el rendimiento en la reducción de cloramina y el contenido de nitrógeno de productos carbonados catalíticos.

45 La Fig. 6 es una representación gráfica de la influencia del ligante de polietileno en el rendimiento de la reducción de cloramina del producto carbonado de la invención y del producto carbonado de la técnica anterior.

Descripción del/los modos de realización preferentes

50 Tal y como se indica más arriba, la toxicidad potencial, el gusto desagradable y el olor son asociados con el uso de desinfección de cloramina por fábricas de tratamiento de agua potable. También, como se indica, la técnica anterior muestra que eliminación efectiva de cloramina del agua requiere un carbón de leña carbonado acelerado catalíticamente, lo que ha sido caracterizado como un carbono que descompondrá rápidamente peróxido de hidrógeno en solución acuosa. El objeto de esta invención es, más específicamente, proporcionar un carbono activo catalítico que posee un alto rendimiento en la eliminación de cloramina del agua, pero que puede tener una actividad relativamente baja de descomposición de peróxido de hidrógeno comparado con los carbonos de la técnica anterior. Otro objetivo es demostrar que el procedimiento de la invención para la eliminación de cloramina utilizando este carbono activo catalítico es una mejora inesperada y sorprendente (a la vista de los antecedentes de la técnica anterior) con relación al rendimiento del procedimiento de la técnica anterior para eliminar cloramina utilizando los carbonos de la técnica anterior.

65 Mientras que se aprecia que los titulares de la Patente US 5.338.458 prevén un "carbono activado" entre sus "carbonos de leña carbonados acelerados catalíticamente" mostrados, es anotado que el carbono activo catalítico presentado aquí se diferencia de la patente maestra '458 y es distintivo por sus propiedades sorprendentes e inesperadas (teniendo como base la patente maestra '458) para la eliminación de cloramina.

El carbono activo catalítico de la presente invención se prepara según el método previsto por la Patente de los Estados Unidos n° 4.624.937.

ES 2 271 569 T3

La patente '937 muestra un método para oxidar catalíticamente aminas terciarias o aminas secundarias en presencia de oxígeno o en presencia de un gas que contiene oxígeno para producir de modo selectivo aminas secundarias o primarias, este método comprende la etapa de tratar el carbono catalizador para eliminar los óxidos de la superficie del mismo. En un modo preferente de realización de la patente maestra '937, los óxidos de superficie del carbono son eliminados pirolizando la materia carbonada a una temperatura entre aproximadamente 800°C a aproximadamente 1200°C pasando al mismo tiempo un flujo de gas o de un gas conteniendo oxígeno y NH₃ a través de la materia carbonada en una proporción de hasta 90:10 durante un tiempo suficiente para eliminar los óxidos de superficie del carbono. Más particularmente, la patente '973 muestra que el flujo de gas del tratamiento de carbono incluye una mezcla NH₃/gas que contiene oxígeno del grupo formado por NH₃/CO₂, NH₃/O₂, NH₃/H₂O y NH₃/NO_x y, preferentemente, la mezcla NH₃/gas que contiene oxígeno es NH₃/H₂O.

Utilizando protocolos aceptados por la industria, el producto carbonado activo catalítico de la invención ha sido evaluado contra el producto de carbón carbonado catalítico Centaur[®] de Calgon Carbon (mostrado por la patente US 5.338.458) para la reducción de cloramina en el agua potable. Los solicitantes encontraron que, en concentraciones de cloramina típicas para el agua potable, el carbono de la invención tiene un rendimiento sustancialmente ventajoso con relación a Centaur en cuanto a la capacidad volumétrica como a la cinética para eliminar cloramina del agua potable. Además, al contrario que lo que la patente '458 de Calgon Carbon muestra, los solicitantes demostraron que un alto rendimiento para la eliminación de cloramina podía ser obtenido utilizando carbonos que tuvieran una actividad catalítica relativamente débil tal y como se determina por una prueba "tiempo t^{-3/4}" de sustitución. (En una variación de la prueba el tiempo t^{-3/4}, considerado como el equivalente al procedimiento de la prueba t-% patentada por Calgon Carbon (Patente de los Estados Unidos n° 5.470.748), en lugar de registrar la velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia de un carbono activado midiendo la temperatura de la solución de peróxido de hidrógeno en condiciones esencialmente adiabáticas, los solicitantes midieron la pérdida de peso que resulta de la evolución del oxígeno durante la descomposición catalizada por carbono del peróxido de hidrógeno en condiciones diferentes similares de concentración de peróxido de hidrógeno, contenido de carbono y pH, etc. Las referencias a esta prueba t^{-3/4} de sustitución serán marcadas entre comillas.)

De hecho, el "tiempo t^{-3/4}" de algunos de los carbonos que mostraban por lo menos el doble de rendimiento en la eliminación de cloramina de Centaur sobrepasaban los 100 minutos, bastante más allá de la reivindicación más extensa de la patente '458 (<15 minutos).

Reducción de Cloramina

Datos obtenidos a partir de los experimentos de los propios solicitantes sobre los carbonos acelerados catalíticos de la invención y los productos carbonados en relación con estos últimos han confirmado el rendimiento superior del carbono activado catalítico de la invención para la eliminación de cloramina del agua. El siguiente ejemplo es el resultado de pruebas llevadas a término sobre los productos carbonados (≥90% 325 mesh) utilizando una concentración de cloramina próxima a 3 ppm, un nivel típico para el agua potable, a una temperatura de 21°C (70°F). La solución de cloramina ha sido preparada mezclando un litro de una solución de cloruro de amonio (1,500 g NH₄/Cl) en agua con un litro de una solución que contiene carbonato de sosa (1,250 g Na₂CO₃) y lejía casera Chlorox (6% de NaOCl, 12 ml) en agua. Estas existencias de solución que contienen aproximadamente 300 ppm de cloramina (NH₂Cl) han sido equilibradas a 21°C durante una hora. Una solución que contiene aproximadamente 3 ppm de cloramina ha sido preparada diluyendo 10,0 ml de estas existencias de solución en un litro con agua. La concentración actual de la solución de cloramina diluida ha sido determinada utilizando el procedimiento colorimétrico descrito en el Ejemplo 1 (con la omisión del carbono). Esta solución de cloramina de la prueba ha sido equilibrada a 21°C durante una hora antes de la utilización. Todas las soluciones han sido preparadas el mismo día de las pruebas utilizando agua de alta pureza y, a excepción de la lejía Chlorox, reactivos en grado analítico.

Con la intención de caracterizar el rendimiento de eliminación de cloramina de un producto carbonado determinado, puede suponerse que, bajo condiciones de preparación de las soluciones de cloramina, todo el cloro de la solución de la prueba está presente en forma de monocloramina NH₂Cl. La alta proporción de NH₄Cl en NaOCl (5:1, comparado con una proporción estequiométrica de 1:1) utilizada en la preparación de las soluciones aseguró que la reacción entre el cloruro de amonio y el hipoclorito de sodio sería hecha rápidamente con respecto a la producción de las especies de monocloramina. Además, el pH de la solución de la prueba era aproximadamente de 8,3, un valor consistente con la proporción en la cual el "cloro" está presente en la solución como las especies de monocloramina; es decir, no como "cloro libre" (HOCl o OCl⁻) o dicloramina (NHC₂) o tricloramina (NHC₃). Documentación como soporte de ello puede encontrarse, por ejemplo en: Manual de Guía USEPA "Alternative Disinfectants and Oxidants" (Abril de 1999, páginas 6/1 a 6/35); en el folleto de Hach Company Numero 17, "Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater" de Daniel L. Harp (1995, páginas 1-30); y en la Notice sur l'Application de Monochloramine de Hach Company reimpresso según el artículo, "Specific Determination of Inorganic Monochloramine in Chlorinated Wastewaters" (*Water Environment Research*, **75** (6), páginas 706-713.

Ejemplo 1

Una cantidad de 400 g de agua que contiene cloramina (aproximadamente 3 ppm) ha sido equilibrada a una temperatura de 21°C. Una cantidad de 200 mg (± 1%) de la muestra de carbono de la prueba ha sido añadida a la solución agitada y un cronómetro para registrar el tiempo transcurrido. Partes alícuotas de 10 ml de la suspensión de carbono/agua han sido retiradas a intervalos periódicos y filtradas inmediatamente para retirar el carbono del agua tratada.

ES 2 271 569 T3

El tiempo actual de filtración de una parte alícuota de la suspensión carbono/agua ha sido registrado como el tiempo transcurrido para esta parte alícuota. Filtrantes acuosas han sido analizadas para conocer el contenido en cloramina inmediatamente después de la recogida de todas las partes alícuotas de la suspensión de carbono/agua. Trabajando con un solo filtrante a la vez, un reactivo DPD (N, N-dietil-p-fenilenediamina) “cojín” para una determinación total de cloro (Hach Company, Catálogo Número 21056-69) ha sido añadido al producto filtrado (10 ml) y el frasco de muestra batido durante 20 segundos para desarrollar la característica de color magenta del colorante “Wurster” producido por oxidación del DPD. La absorción del producto filtrado a una longitud de onda de 515 nm ha sido medida y la concentración de cloramina que se queda en el agua ha sido calculada utilizando un calibre apropiado. Como el colorante Wurster puede también ser formado a partir de la reacción de cloro libre con DPD, un conjunto de medidas similar se ha efectuado utilizando un reactivo *libre de cloro* “cojín” (Hach Company, Catálogo Número 21055-69) en lugar del reactivo *cloro total* “cojín”. La ausencia de desarrollo de color confirmó que el cloro libre no hacía interferencia con el análisis para cloramina. Finalmente, se hizo una medida colorimétrica “virgen” en el agua utilizada para preparar las soluciones de cloramina para asegurar que la absorción de 515 nm era $\pm 0,001$. Los datos de reducción de cloramina han sido normalizados a 200,0 mg de carbono (peso seco) para comparar los datos para productos diferentes.

La Figura 1 y la Tabla 1 muestran datos para series de productos carbonados aislados del procedimiento de producción descrito por la patente '937 bajo varias condiciones de flujos de amoníaco y de vapor de agua. Datos para el producto Centaur de la técnica anterior se incluyen para comparar. La Figura 1 compara las curvas de reducción de cloramina para productos carbonados representativos por encima del período del tiempo de 10 minutos de la prueba. La Tabla 1 resume la cantidad de cloramina eliminada por los carbonos durante un tiempo de contacto de un minuto, un punto útil para comparar los rendimientos de diferentes productos carbonados.

TABLA 1

Muestra de carbono	“tiempo t-¾” (minutos)	Cloramina eliminada (% en 1 minuto)
C1	115	68
C2	6,8	81
C3	3,2	83
C4	330	50
C5	14,5	65
C6	4,3	75
Centaur	21	30

Es evidente desde la Figura 1 y la Tabla 1 que todos los productos carbonados de la invención poseen una cinética mucho más rápida de eliminación de cloramina del agua que Centaur. Por ejemplo, después de un tiempo transcurrido de un minuto, el producto C3 de la invención reduce la concentración de cloramina en 83% comparado con la reducción del 30% únicamente del producto de Centaur. Dado el corto tiempo de contacto en los filtros de tratamiento de agua, la cinética de eliminación de cloramina es de una importancia considerable con respecto a los filtros de punto de admisión (POE) y de punto de uso (POU) para el uso casero y el uso comercial (por ejemplo, restaurantes, fabricación de bebidas).

Ejemplo 2

Los datos de rendimiento comparados en el Ejemplo 1 (Figura 1 y Tabla 1) han sido determinados utilizando *pesos equivalentes* de productos carbonados catalíticos, particularmente 200 mg. Sin embargo, los filtros de POE y POU para las aplicaciones de tratamiento de agua contienen cartuchos de ciertas dimensiones estándares y contienen pues un cierto volumen fijo de medio de filtración. Dependiendo de la naturaleza de la materia llamada precursora a partir de la cual se fabrica un producto carbonado, la densidad de diferentes productos carbonados catalíticos puede variar ampliamente, lo que resulta en diferentes pesos de los productos respectivos en un volumen fijado de un filtro de cartuchos. En este caso, los carbonos de la invención han sido fabricados a partir de madera, mientras que el producto de Centaur se fabrica a partir de carbón. Para tamaños comparables de partículas, es decir $\geq 90\%$ -325 mesh, la densidad aparente del producto de Centaur a base de carbón es aproximadamente del doble que la de los carbonos a base de madera de la invención. En la práctica, esto significa que un filtro de cartuchos de un volumen determinado puede contener el doble de peso de producto de Centaur que, en este ejemplo, de carbono a base de madera.

Si, con el propósito únicamente ilustrativo, los carbonos de Centaur y los de la invención mostraban rendimientos iguales de eliminación de cloramina según una base gravimétrica (peso), sería de esperar que el producto de Centaur más denso muestre un rendimiento cerca de dos veces mejor que el carbono de la invención según una base volumétrica. Sin embargo, tal y como demuestran los datos de la Figura 1 y de la Tabla 1, el rendimiento según la base gravimétrica del producto de Centaur es muy inferior al de los carbonos de la invención en tiempos de contacto inferiores a un minuto. Sin embargo, se han llevado a cabo pruebas con *volúmenes equivalentes* de producto de Centaur y de carbonos de la invención para demostrar además el rendimiento superior en la eliminación de cloramina de los carbonos de la invención. Las pruebas han sido llevadas a cabo utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,

ES 2 271 569 T3

con la excepción de que el peso de Centaur utilizado en la prueba era de 400 mg, en comparación con los 200 mg de los carbonos de la invención. Estos pesos corresponden a un volumen de carga de 1,71 ml de carbono por litro de agua sometida a un test. Se muestran datos representativos en la Figura 2 para el producto de Centaur y para el carbono C3 de la invención. Los rendimientos de eliminación de cloramina se expresan en las unidades de base volumétrica en g de cloramina eliminados por litro de carbono.

Está claro que el carbono de la invención continúa mostrando un rendimiento sustancialmente superior comparado con el producto de Centaur, a pesar del hecho de que el producto de Centaur estaba presente en el agua de la prueba al doble del peso que el carbono de la invención. De hecho, está también claro en la Figura 2 que el rendimiento del producto de Centaur a tiempos de contacto inferiores a un minuto no aumentó la proporción del doble del peso de producto de Centaur presente en el agua de la prueba. Como la eliminación de cloramina del agua es el resultado de la reducción catalítica de la cloramina por el carbono, necesariamente no debe resultar que el doble del peso de un producto determinado doble la proporción de eliminación de cloramina del agua. La naturaleza de la curva que depende del tiempo de la Figura 2 para el producto de Centaur revela también otra razón por la cual el rendimiento del producto de Centaur no aumentó en proporción al peso utilizado. Particularmente, el carácter “en forma de S” de la curva en tiempos de contacto pequeños, importante en la práctica (en filtros de POE y de POU) indica que el producto de Centaur era lento para “reaccionar” en el agua de la muestra, lo que impidió su capacidad para catalizar la reacción deseada.

20 *Actividad catalítica*

La actividad catalítica de los productos de la planta catalizadora y Centaur ha sido medida utilizando la prueba “tiempo $t^{-3/4}$ ” de sustitución. El procedimiento y los resultados se exponen en el Ejemplo 3.

25 Ejemplo 3

Se define tiempo $t^{-3/4}$ (Patentes de los Estados Unidos n^{os} 5.338.458, 5.356.849, y 5.470.748) como el tiempo en el cual los tres cuartos (75%) del aumento máximo de temperatura se efectuó durante la descomposición del peróxido de hidrógeno por una materia carbonada. Se supone que este tiempo corresponde al 75% de la descomposición del peróxido de hidrógeno disponible. En la prueba “tiempo $t^{-3/4}$ ” de sustitución utilizado para caracterizar la actividad catalítica de los productos carbonados de la invención, la descomposición de la solución de peróxido de hidrógeno ha sido registrada a partir de la pérdida de peso que resulta de la evolución del oxígeno. Quedándonos con la definición de Calgon Carbon, el “tiempo $t^{-3/4}$ ” ha sido supuesto como que se corresponde con el punto al cual se efectuó el 75% de la pérdida de peso teórica de oxígeno del peróxido de hidrógeno disponible. El peso de carbono, el volumen de solución de peróxido de hidrógeno y la concentración de solución de peróxido de hidrógeno eran similares a los utilizados en la prueba de Calgon Carbon. De modo similar, el medio de reacción ha sido situado a un pH 7.

Los datos de la prueba “tiempo $t^{-3/4}$ ” se resumen en la Tabla 1 anterior. Ejemplos de curvas de pérdida de peso utilizadas para calcular el “tiempo $t^{-3/4}$ ” para los productos carbonados de la invención se muestran en la Figura 3.

Está claro según la Tabla 1 que los productos carbonados de la invención mostraban una amplia variedad de “tiempo $t^{-3/4}$ ” de 3,2 a 330 minutos, mostrando también un alto rendimiento para la eliminación de cloramina del agua; es decir, reducción del 50-83% comparado con el 30% únicamente para Centaur. Más concretamente, el “tiempo $t^{-3/4}$ ” de los productos C1 y C4, 115 y 330 minutos respectivamente, han sido sustancialmente más elevados que lo que se ha reivindicado primero en la patente '458 (utilización de cloramina) que está limitado a los productos carbonados que tienen un tiempo $t^{-3/4}$ de menos de 15 minutos, lo que le sugeriría a un conocedor de la materia que los productos carbonados de la invención C1 y C4 no son apropiados para la eliminación de cloramina en comparación con el carbón de leña carbonado acelerado catalíticamente de la patente '458.

La gran diferencia entre las actividades catalíticas de los carbonos C1 y C4 de la invención y del producto de Centaur de la técnica anterior está incluso ejemplificada en la Figura 3 donde la pérdida de peso debida a la evolución del oxígeno durante la descomposición de la solución de peróxido de hidrógeno se muestra como una función del tiempo. Ambas curvas más bajas para el producto C1 y C4 reflejan su actividad relativamente más débil con relación a la descomposición de peróxido de hidrógeno comparada con el producto de Centaur. A pesar de esto, los productos C4 y C1 mostraron el 170-230% del rendimiento del producto de Centaur para la eliminación de cloramina (el 50 y 70%, respectivamente comparado con el 30% de Centaur). En cambio, los productos C3, C6 y C2 de la Tabla 1 mostraron tiempos “ $t^{-3/4}$ ” rápidos 3,2, 4,3, y 6,8 minutos respectivamente, pero las ventajas de rendimiento en la eliminación de cloramina fueron modestas con relación al producto C1. Además, todas las muestras de los productos de carbono activo de la invención mostraron capacidades muy superiores para la eliminación de cloramina con relación al producto de la patente '458.

Así como la prueba “tiempo $t^{-3/4}$ ” de sustitución es esencialmente equivalente a la prueba tiempo $t^{-\%}$ de la patente '458, parece desde los datos presentados que la medida del tiempo de la descomposición del 75% de la pérdida teórica de peso de oxígeno del peróxido de hidrógeno disponible que se efectúa en presencia de una cantidad determinada de carbono no es una indicación precisa de esta capacidad del carbono para eliminar cloraminas del agua potable. Esto es ejemplificado en forma gráfica en la Figura 4 que demuestra que hay una correlación muy pequeña entre “tiempo $t^{-3/4}$ ” y el rendimiento en la reducción de cloramina de los carbonos catalíticos (es decir, un coeficiente muy bajo de regresión, “ R^2 ” de 0,155). Los solicitantes mostraron que carbonos con “tiempo $t^{-3/4}$ ” más allá del tiempo mostrado

ES 2 271 569 T3

por la patente '458 más que ser candidatos extremadamente pobres para eliminar la cloramina, de hecho, eran unos candidatos mucho más eficaces que los mostrados como los candidatos excelentes en dicha patente. El conflicto entre los datos presentados aquí y la premisa defectuosa de la patente '458 presenta la cuestión “¿Qué característica (o características) de materia carbonada proporcionaría pues una indicación precisa para aumentar la eliminación de cloramina?”.

Aunque los titulares de la patente no reivindican el hecho de comprender completamente los mecanismos químicos y físicos relacionados, ello resulta en una materia carbonada que está expuesta al amoníaco o a otro compuesto que contiene nitrógeno de un cierto modo versus otra materia carbonada que está expuesta al amoníaco o a otro compuesto que contiene nitrógeno de modo diferente, lo que permite que una de estas materias elimine cloramina más eficazmente que la otra de estas materias; sin embargo, una teoría posible para explicar el resultado implica diferentes modos en que se efectúa el crecimiento de nitrógeno del carbono. Aunque los solicitantes no desean limitarse por ninguna teoría en particular, se propone que la manera de dar actividad catalítica a la materia carbonada tal y como se reivindica aquí, resulte como la aparición del nitrógeno en las materias carbonadas catalizadas respectivas bajo una forma diferente (por ejemplo, grupos funcionales diferentes) y el éxito relativo en la capacidad del carbono para eliminar cloramina puede depender de la presencia y la cantidad de un grupo particular de nitrógeno o las proporciones relativas de un grupo particular de nitrógeno versus otro. Además, en ciertos casos, el nitrógeno puede estar presente en la materia carbonada antes de la exposición al amoníaco, donde el efecto crítico del procedimiento puede residir en la transformación del nitrógeno presente en el carbono bajo una forma más adecuada para la eliminación de cloramina así como proporcionar formas adicionales tales como nitrógeno. Estudios adicionales pueden ser necesarios para confirmar esta hipótesis. Es seguro, sin embargo, que los datos mostrados gráficamente en la Figura 5 indican que hay una buena correlación entre el contenido de nitrógeno y la actividad catalítica de los productos carbonados con respecto a la reducción de cloramina en el agua (es decir, un coeficiente relativamente elevado de regresión, “R²” de 0,953).

25 *Bloque de Carbono lleno*

Por varias razones, la industria de filtración de agua favorece los bloques de carbono para los filtros de POE y de POU. Principalmente, en esta forma, son fáciles de coger y muestran niveles más bajos de polvo. Estos dos hechos hacen que sea más fácil para el consumidor cambiar un filtro. En la fabricación de los bloques de carbono, el carbono se mezcla con un ligante apropiado, típicamente polietileno de alta densidad, y el bloque de carbono se forma a partir de un número de procedimientos diferentes por el propietario.

Ejemplo 4

En una prueba de laboratorio, un producto carbonado de la invención (50x200 mesh de calibre de partícula) ha sido mezclado en fusión con polvo de polietileno de alta densidad (HDPE) a un nivel del 20% del peso seco de carbono (1 parte de ligante por 5 partes de carbono). El bloque lleno formado a partir del carbono y a partir del ligante de HDPE ha sido aplastado y filtrado para dar una materia que era >90% -325 mesh de calibre de partícula. El producto carbonado de Centaur de la técnica anterior fue mezclado en fusión de modo similar con HDPE y el bloque resultante aplastado a -325 mesh de calibre de partícula. Utilizando una solución de 3 ppm de cloramina en el agua, el rendimiento en la reducción de cloramina de cada uno de los polvos, los carbonos tratados con HDPE ha sido determinada de un modo similar a la descrita en el Ejemplo 1. La cantidad de muestra en cada prueba correspondía a 200 mg de carbono (base seca). Los datos obtenidos se resumen en la Tabla II con los datos correspondientes para los carbonos originales (no tratados con HDPE). Los datos se muestran también gráficamente en la Figura 6 para permitir una comparación visual.

TABLA II

Influencia del ligante HDPE sobre el rendimiento de eliminación de Cloramina de los Carbonos Catalíticos				
Tiempo de Contacto (minutos) (minutos)	Cantidad de Cloramina Eliminada (%)			
	Carbono de la invención		Carbono de la técnica anterior (Centaur)	
	Sin ligante	Con ligante	Sin ligante	Con ligante
2	83		45	
3		87		26
5	100	100	82	42
10	100	100	100	60
15	100	100	100	69

ES 2 271 569 T3

Es evidente a partir de la Figura 6 y la Tabla II que, mezclando en fusión el carbono de la invención con ligante HDPE no hubo un impacto sobre el rendimiento en la reducción de cloramina del carbono de la invención. Durante un período de tiempo relevante para los filtros de POU, la cloramina en el agua de la prueba ha sido reducida rápidamente tanto por el carbono de la técnica anterior original como por el carbono de la técnica anterior tratado con HDPE. En marcado contraste, sin embargo, es también evidente a partir de la Figura 6 que el ligante de HDPE tuvo un impacto pronunciado y adverso sobre el rendimiento en la reducción de cloramina del producto de Centaur de la técnica anterior. El rendimiento del producto carbonado de la técnica anterior ha sido reducido en más de un 50% después de la mezcla en fusión con el ligante de HDPE al 20% en peso, nivel típicamente utilizado para la fabricación de filtros de bloques. Esta pérdida sustancial de rendimiento en la reducción de cloramina del carbono de la técnica anterior ha sido atribuida, tal y como se menciona anteriormente, a la reacción pobre del producto de Centaur, que se agrava después de añadir un ligante hidrofóbico como el polietileno. De hecho, aunque el mismo protocolo de muestreo ha sido utilizado tanto para la invención como para los productos carbonados de la técnica anterior, fue necesario añadir una pequeña cantidad de agente de superficie al agua que contenía el carbono de la técnica anterior para hacer que el carbono reaccionase completamente. En ausencia del agente de superficie, el carbono tratado con HDPE de la técnica anterior no ha reaccionado más allá del período de quince minutos de la prueba, lo cual ha resultado en una reducción de cloramina poco medible en el agua de la prueba. En marcado contraste, el producto carbonado de la invención ha reaccionado rápidamente tanto en la forma original como mezclado, no ha necesitado un agente de superficie, y ha mostrado un rendimiento de eliminación sustancialmente superior de cloramina.

En resumen, el carbono de la invención podría ser formado en bloques utilizando un ligante de polietileno estándar, sin pérdida de capacidad de reducción de cloramina.

Mientras que modos preferentes de realización de la invención han sido descritos detalladamente, la invención puede ser realizada de otro modo en el marco de las reivindicaciones adjuntas.

ES 2 271 569 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la eliminación de cloraminas de soluciones o de corrientes de fluidos comprendiendo la etapa consistente en poner en contacto dichas soluciones o dichas corrientes con un carbono activado que ha sido tratado con un procedimiento de pirolizado de carbono haciendo pasar simultáneamente una corriente de gas constituida por una mezcla de NH_3 y de un gas conteniendo oxígeno a través del carbono, en el cual el carbono tratado acelerado está producido a partir de material lignocelulósico.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el carbono activado está en forma de un bloque lleno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la corriente de gas de tratamiento del carbono comprende una mezcla NH_3 /gas conteniendo oxígeno del grupo constituido por NH_3/CO_2 , NH_3/O_2 , $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, y NH_3/NO_x .

15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual la mezcla de NH_3 /gas conteniendo oxígeno está en una relación llegando hasta 10/90 durante un tiempo suficiente para eliminar los óxidos de superficie del carbono.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual la mezcla de NH_3 /gas conteniendo oxígeno es $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las soluciones o las corrientes son acuosas.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la temperatura de pirólisis está por encima de alrededor de 700°C .

25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el bloque lleno de carbono activado está preparado mezclando partículas de carbono con un ligante y poniéndolo en forma de mezcla.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el ligante es un material polimérico y la mezcla tiene lugar a temperatura elevada y la puesta en forma tiene lugar antes del enfriamiento.

30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el cual el ligante es un polietileno de alta densidad y la mezcla tiene lugar a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea.

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

Rendimiento de reducción de cloramina de productos carbónicos catalíticos

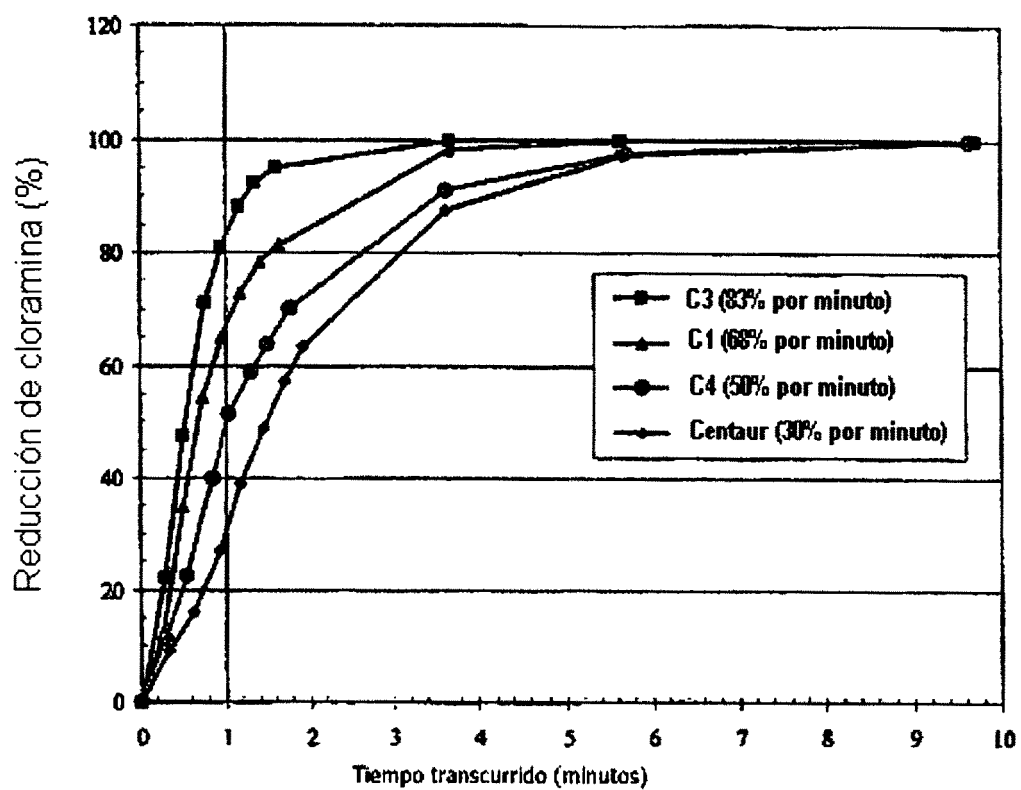


Fig. 2

Comparación de rendimiento de eliminación de cloramina contenidos de carbono volumétricos equivalentes

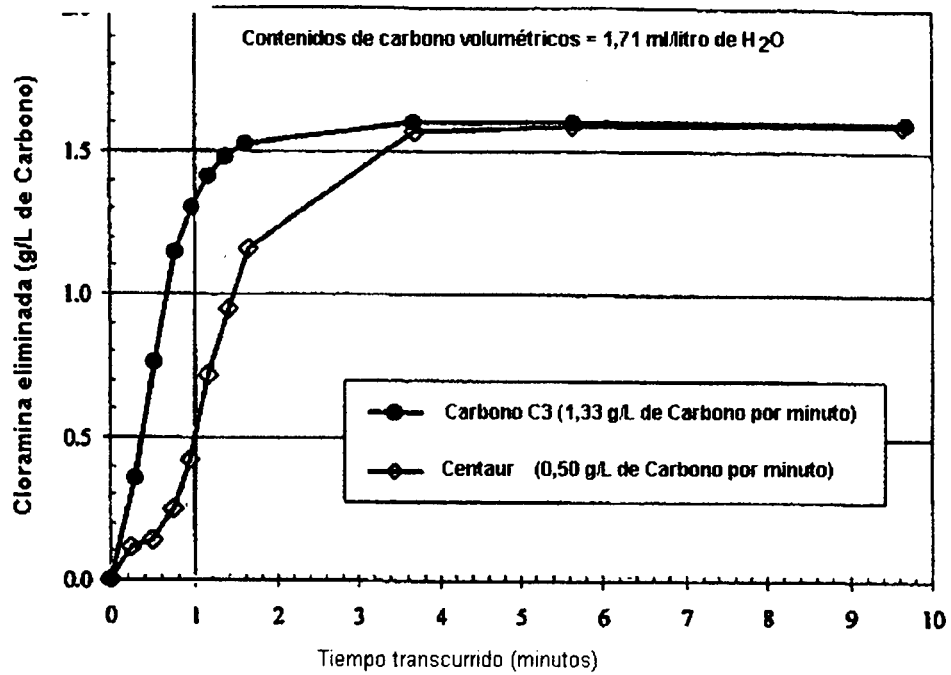


Fig. 3

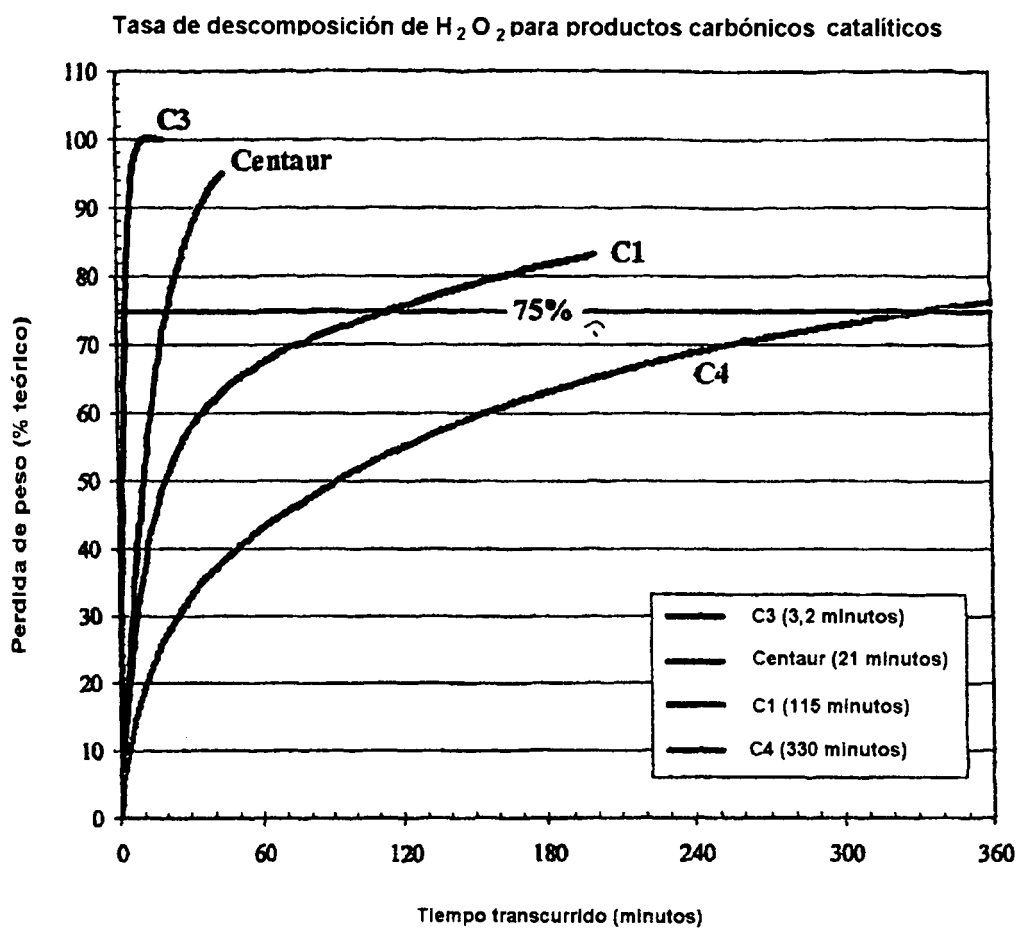


Fig. 4

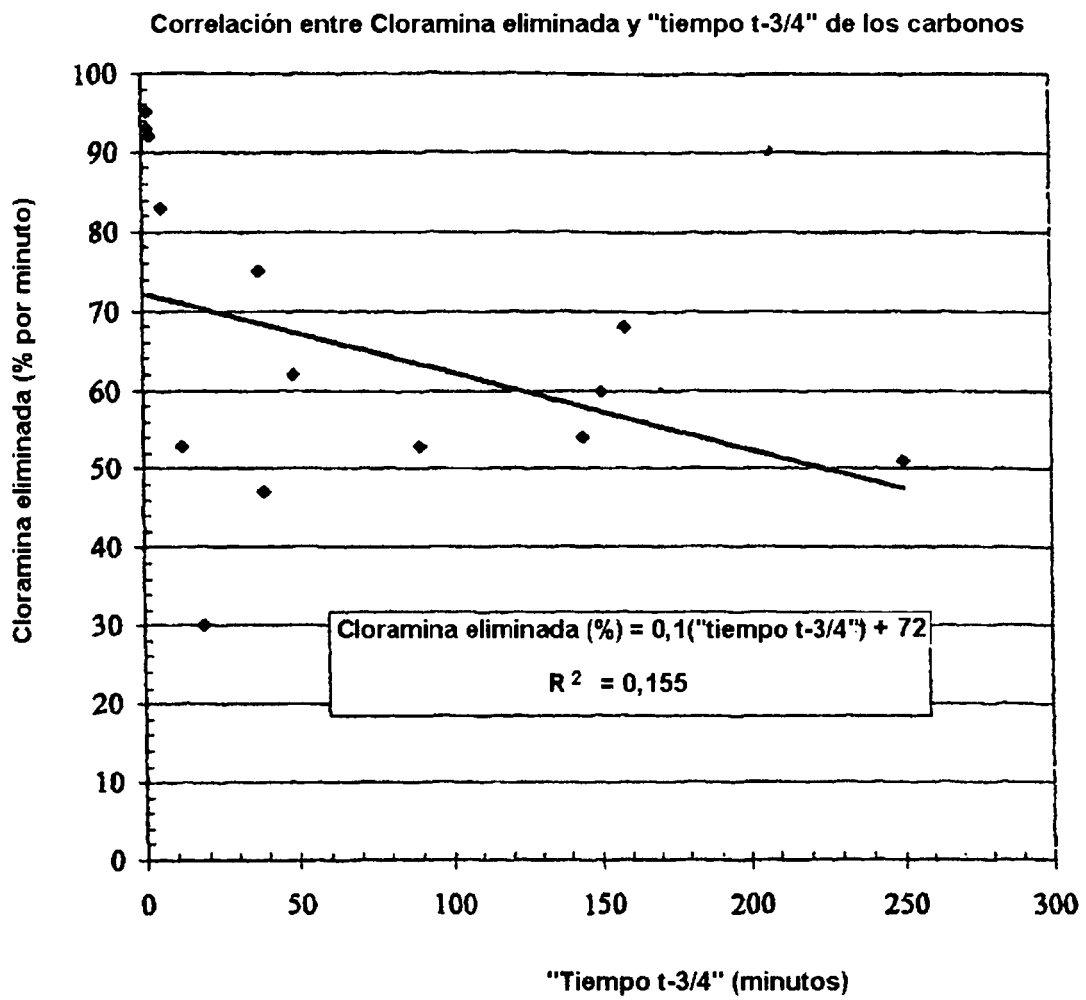


Fig. 5

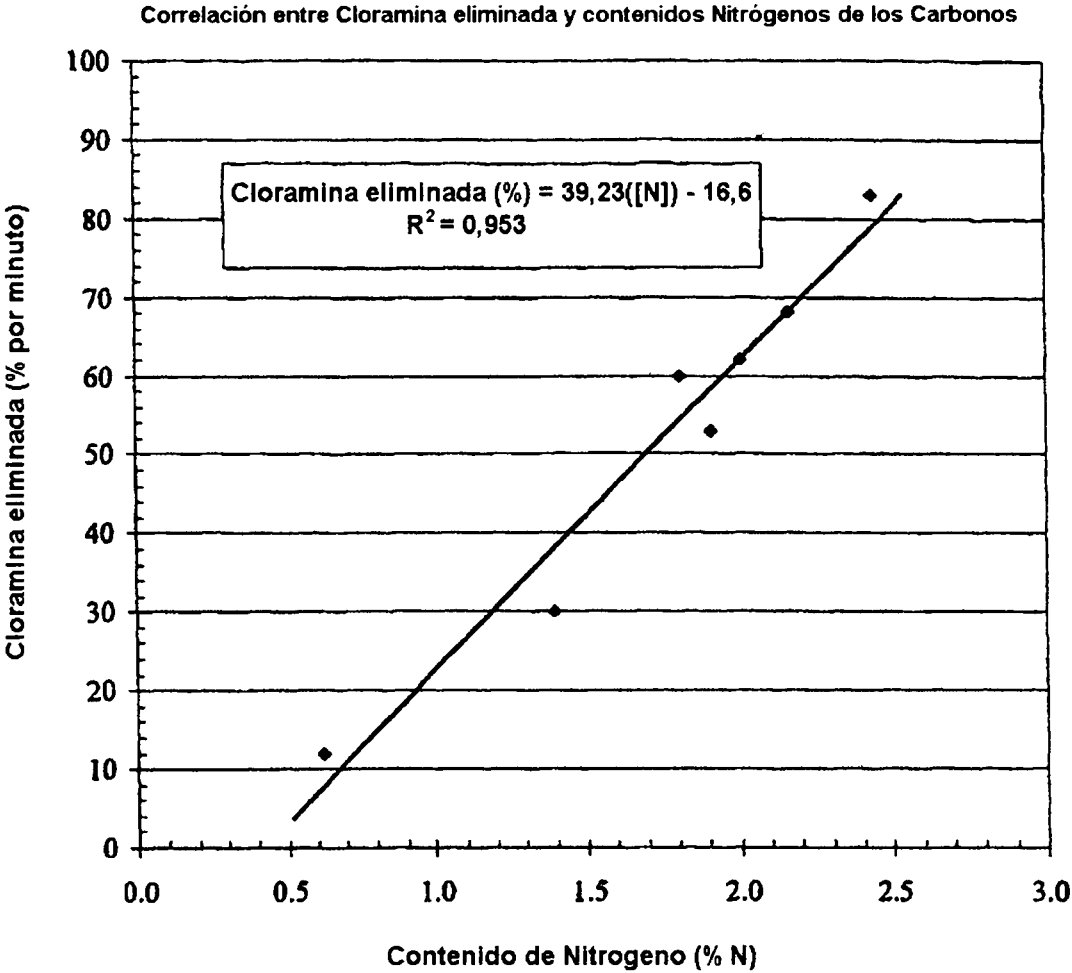


Fig. 6

Influencia del ligante sobre el rendimiento de reducción de cloramina de los carbonos de la invención y de los productos carbonados de la técnica anterior

