

92971

[Handwritten signature]

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

A presente invenção diz respeito
à purificação de clorofluorocarbonetos por separação de ácidos

=====

ALLIED-SIGNAL INC.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CRIVOS MOLECULARES PARA PURIFI-
CAÇÃO DE CLOROFLUOROCARBONETOS"



-2-

fluorídrico e clorídrico, com um crivo molecular de carbono que tem uma dimensão de poro média de cerca de 3,5 Angstroms, com não mais de cerca de 5% dos poros a apresentar uma dimensão menor do que 3,2 Angstroms, e não mais do que cerca de 5% dos poros a apresentar uma dimensão maior do que 4,2 Angstroms.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito de maneira geral à purificação de clorofluorocarbonetos. Esses materiais são frequentemente produzidos pela reacção de ácidos fluorídricos com hidrocarbonetos clorados de maneira que os átomos de cloro são substituídos por átomos de flúor. Este processo produz inerentemente ácidos clorídrico subproduto, ficando sem reagir algum ácido fluorídrico. Consequentemente, o produto fluorado tem de ser purificado. Em geral, isto tem sido feito por destilação ou fases similares. No entanto, estas fases são caras e complexas e são de desejar procedimentos mais simples. Além disso, há perdas do produto fluorado.

Diversas patentes dos Estados Unidos ocupam-se do problema geral da separação de fluoreto de hidrogénio de hidrocarbonetos halogenados. Em particular, a patente E.U. 4.128.626 descreve um processo pelo qual se separam pequenas quantidades de fluoreto de hidrogénio num gás que também contém cloreto de hidrogénio, por meio de contacto com cloreto de cálcio sólido. Indica-se que este processo tem aplicação aos gases de saída proveniente da fluoração dos hidrocarbonetos, que é o objecto geral da presente invenção.

Está descrita outra via na patente dos E.U. 3.976.447, na qual o conteúdo de fluoreto de hidrogénio é limpo de correntes análogas às anteriores, por meio de contacto com fluoreto de metal alcalino-terroso sólido, que foi preparado por meio de fluoração de cloreto de cálcio anidro. Diz-se que esse material é regenerável e tem grande capacidade para fluoreto de hidrogénio.

Outro processo que utiliza um absorvente líquido em vez de um sólido está descrito na patente dos E.U. 4.102.981, em que se separa cloreto de hidrogénio de hidrocarbonetos halogenados limpando com uma solução aquosa de fosfato de trisódio e hidróxido de sódio.

A patente dos E.U. 3.947.558 descreve uma técnica substancialmente diferente em que um processo de fase líquida para a recuperação de hidrocarbonetos halogenados emprega um glicol para separar fluoreto de hidrogénio de uma fase líquida que contém os hidrocarbonetos halogenados desejados. Nesse processo prevê-se que cloreto de hidrogénio, que é um subproduto do processo para a preparação de hidrocarbonetos fluorados, seja separado primeiro antes de a fase líquida orgânica ser tratada com um glicol para separar fluoreto de hidrogénio.

Seria muitíssimo desejável descobrir um processo para a purificação de hidrocarbonetos fluorados que separe directamente apenas ácido clorídrico e ácido fluorídrico sem essencialmente nenhuma perda do produto valioso, maximizando assim o rendimento, e ao mesmo tempo, minimizando o desperdício que deve ser deitado fora. Se os ácidos puderem ser recuperados, poderão ser vendidos ou reutilizados, reduzindo também os problemas de remoção do desperdício. O inventor descobriu um processo para quase se atingirem estes objectivos.

RESUMO DO INVENTO

Um processo para a purificação de clorofluorocarbonetos por meio da separação de ácidos fluorí-

drícos e clorídricos compreende fazer passar os referidos clo
rofluorocarbonetos contaminados com os referidos ácidos sobre
uma quantidade suficiente de um crivo molecular de carbono
que tem uma dimensão de poro média de 3,5 Angstroms com não
mais do que cerca de 5% dos poros com uma dimensão menor que
3,2 Angstroms e não mais de cerca de 5% dos poros com uma sim
ensão maior que 4,2 Angstroms. Quando se utiliza um leite de
adsorvente empilhado, a velocidade espacial horária do gás é
de cerca de 50 a 1000 hr⁻¹, preferivelmente cerca de 200 a 500
hr⁻¹. A temperatura de trabalho está compreendida em geral na
gama de -20° a 80°C, preferivelmente cerca de -10° a 40°C. A
pressão será geralmente de cerca de 108 a 3550 KPa, preferivel
mente cerca de 700 a 2000 KPa.

Os crivos de carbono molecular
preferidos utilizados para purificar fluorocarbonetos são pre
parados por um só processo que compreende:

(a) polimerização de um agente de reticulação, de prefe
rência divinilbenzeno, e um monómero precursor, preferid~~elmen~~
te cloreto de vinilideno, sendo o agente de reticulação e o
monómero ambos essencialmente livres de oxigénio molecular, e
produção de um polímero reticulado:

(b) dar forma ao polímero de (a) com a configuração dese
jada sem utilizar um ligante:

(c) carbonização do polímero formado de (b) a uma tempe
ratura superior a 800°C na ausência substancial de oxigénio.

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Crivos Moleculares de Carbono

Os crivos moleculares de carbono podem ser adquiridos no mercado. Derivam geralmente de fontes naturais como carvão. Um exemplo é o dos crivos moleculares de carbono descritos numa comunicação de Juntgen et al. de Bergbau-Forschung GmbH em FUEL, 1981, Vol. 60, Setembro, p. 817-822.

Os crivos moleculares de carbono preferidos utilizados para a purificação de fluorocarbonetos são produzidos por um só processo. Este processo de preparação pode ser caracterizado de modo geral por compreender três fases: (1) polimerização de um monómero livre de oxigénio na presença de um agente de reticulação livre de oxigénio; (2) formação de partículas do polímero resultante numa forma desidratada; e em seguida, (3) carbonização do material enformado num ambiente substancialmente livre de oxigénio.

O monómero pode ser escolhido entre diversos monómeros diferentes. Devem ser facilmente polimerizáveis, essencialmente livres de oxigénio na sua estrutura molecular a ser constituídas basicamente por hidrogénio, um halogénio e carbono. Entre os materiais que podem ser utilizados como o monómero encontram-se acrilonitrilo/(AN), fluoreto de vinilideno (PVDF), clorotrifluoroetileno (HALAR), cloreto de vinilideno (PVDC), misturas de dois ou mais monómeros como misturas de cloreto de vinilideno e cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno e acrilonitrilo, e uma mistura de estireno e divinilbenzeno. Outros monómeros apropriados para utilização na ma

téria da presente invenção são fluoreto de vinilo, brometo de vinilo, etileno clorado, clorofluoretileno, clorobenzeno de vinilo, brometo de vinilideno e vinilideno-fluoreto-clorotrifluoroetileno. O monómero preferido é cloreto de vinilideno.

As reacções de polimerização podem ser realizadas por diversos processos conhecidos pelos técnicos da especialidade. No entanto, os resultados mais favoráveis foram obtidos empregando uma polimerização global ou uma polimerização de solução.

Uma polimerização global é a transformação directa de monómero líquido em polímero num sistema de reacção no qual o polímero se mantém solúvel no seu próprio monómero. Para eliminar o calor exotérmico de polimerização, este tipo de polimerização é frequentemente terminado em transformações relativamente pequenas de 40-60 por cento e o excesso de monómero é drenado e separado por destilação para ser utilizado em polimerização subsequente. A polimerização de solução é um processo no qual se emprega um dissolvente capaz de dissolver o monómero, o polímero, e o iniciador de polimerização.

A polimerização de suspensão e a polimerização de emulsão não produzem materiais que têm o mesmo nível de propriedades desejadas, e, portanto, são processos de polimerização menos preferidos. Em polimerização de suspensão, o monómero é disperso em vez de dissolvido no meio, sendo água um meio de suspensão típico. O iniciador é dissolvido no monómero, o monómero é disperso em água, e incorpora-se um agente dispersante para estabilizar a suspensão formada. As gotículas têm geralmente dimensão da ordem de aproximadamente

0,1 - 1,0 milímetros. Em polimerização de emulsão, a polimerização está no interior de uma partícula suspensa com a dimensão coloidal de aproximadamente 50 a 1500 Angstroms em diâmetro. O iniciador encontra-se normalmente na fase aquosa e não no interior do monômero. Crê-se que polimerização de precipitação e polimerização em fase vapor também seriam apropriadas.

Os crivos moleculares de carbono preparados a partir de precursores polimerizados e em solução são hidrófobos, enquanto que os precursores sintetizados com diversas preparações em emulsão e suspensão produziram crivos moleculares de carbono com características hidrófilas. Crê-se que o ajustamento dos processos utilizados para realizar as polimerizações de emulsão e suspensão podem ter como resultado a produção de crivos moleculares hidrófobos. O mecanismo que dá origem a que o resultado do método de polimerização utilizado crivo acabado não é compreendido. Estas diferenças podem resultar da inclusão no polímero, e, portanto, no crivo molecular acabado, dos remanescentes dos materiais necessários para formar a suspensão ou adicionados à suspensão para diversos fins, por exemplo agentes tensio-ativos para ajudar a produção de uma emulsão desejada.

Afigura-se necessária a reticulação provocada. Os polímeros produzidos na fase de polimerização inicial devem ser reticulados com um agente de reticulação substancialmente livre de oxigênio. O agente de reticulação está geralmente presente durante a polimerização numa concentração igual ou menor que 10 moles por cento do monômero. Um agente de reticulação preferido é divinilbenzeno. Entre outros agentes de reticulação que podem ser considerados utilizáveis no processo de acordo com a presente invenção podem citar-se trivinil benzeno, divinil acetileno e sulfureto de divinilo.

Visto que se deseja a produção de crivos moleculares de carbono a partir de polímeros que têm uma funcionalidade não oxigénio, o iniciador de polimerização é também preferivelmente um composto livre de oxigénio. Portanto, utiliza-se preferivelmente um iniciador carbono ou azo em vez de um iniciador oxigénio. Um iniciador sem oxigénio apropriado é 2,2'-azobis(isobutironitrilo), (AIBN), que tem uma fórmula molecular de $C_8H_{12}N_4$. Outro iniciador de polimerização muito apropriado é o composto 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) que é vendido por DuPont Chemical Company com a marca registada VAZO 52. A fórmula do último composto é $C_{14}H_{24}N_4$. Se o polímero precursor for produzido por polimerização de solução, podem utilizar-se diversos dissolventes. Os solventes típicos incluem hexano normal, clorofórmio, tetracloreto de carbono, ortodichlorobenzene, e 1,1,2,2-tetracloreto. Destes materiais, ortodichlorobenzene e 1,1,2,2-tetracloreto afiguram-se preferíveis porque tiveram rendimentos de polímero maiores. As características gerais para a selecção de um dissolvente incluem uma grande solubilidade para o monómero, a ausência de oxigénio na estrutura molecular e uma grande diferença de ponto de ebulição entre o dissolvente e o monómero. Uma proporção em peso entre monómero e dissolvente na gama de 1:1 a 1:2 será normalmente apropriada.

O material formado pela polimerização pode ser obtido de várias maneiras diferentes, como uma ou mais grandes massas formadas dentro de um reactor ou um grande número de partículas menores. Para facilidade da fabricação do polímero numa forma desejada, é preferivelmente reduzido em dimensão a pequenos grânulos ou pó que correm livremente. Estes grânulos são depois formados ou enformados numa configuração desejada, por exemplo um cilindro, esfera, bolinhas, etc. Esta formação ou enformação pode ser feita por meios convencionais conhecidos pelos técnicos da especialidade.

O material polimérico formado é carbonizado por aquecimento do material formado a uma alta temperatura num ambiente essencialmente livre de oxigénio. A concentração de oxigénio na atmosfera que envolve as partículas submetidas a carbonização deve ser menor que 0,1 moles por cento e preferivelmente menor que 0,05 moles por cento. A carbonização provocará a libertação de um halogeneto de hidrogénio. Preferivelmente, o gás inerte deve correr a uma velocidade suficiente para separar este material das partículas. Prefere-se que antes de carbonização a alta temperatura o material precursor seja submetido a uma fase de aquecimento moderado durante a qual a sua temperatura é elevada acima de 150°C , por exemplo 240°C , e que a bolinha seja mantida a esta temperatura até não haver mais perda de peso. O material formado é depois preferivelmente submetido a um aumento de temperatura programado até uma temperatura acima de 700°C , preferivelmente acima de 800°C , e particularmente acima de 900°C . A temperatura do material precursor formado é preferivelmente elevada com uma velocidade superior a 50°C por hora, mas inferior a 200°C por hora, preferivelmente $75\text{--}125^{\circ}\text{C}$ por hora. Além disso, prefere-se manter o material formado na temperatura elevada final, por exemplo 800°C , durante um período de pelo menos 45 minutos e preferivelmente durante pelo menos uma hora.

Os precursores de crivo derivam de materiais poliméricos que são substancialmente livres dos materiais inorgânicos, por exemplo metais e óxidos inorgânicos que podem estar presentes quando o material precursor é feito a partir de uma substância natural como carvão, conchas de coco, turfa ou madeira. Os materiais que também contêm um ligante antes de carbonização terão normalmente impurezas derivadas do ligante, além de impurezas presentes nos materiais precursores. Os crivos preferidos, numa base livre hidrogénio e oxigénio, devem conter pelo menos 99,5% em peso de carbono e preferivelmente pelo menos 99,8% em peso de carbono.

Embora o processo que acaba de ser descrito produza um crivo molecular de carbono único e utilizável, a dimensão de poros média é de cerca de 4,2 Angstroms, e, por conseguinte, deve ser submetido a tratamento adicional para diminuir a dimensão de poros para a dimensão crítica exposta abaixo. Podem utilizar-se várias técnicas para diminuir a dimensão de poros, por exemplo o depósito de carbono com hidrocarbonetos a alta temperatura. Pode fazer-se referência à comunicação de Juntgen et al. mencionado anteriormente em relação a crivos moleculares à venda no mercado e fabricados a partir de fontes naturais. Um processo preferido é o depósito de carbono com tolueno a cerca de 800°C.

Purificação de Clorofluorocarbonetos

Os clorofluorocarbonetos são muito utilizados e compreendem um grande grupo de compostos que contêm átomos de cloro e flúor em diversas proporções, conforme sabem os técnicos da especialidade. Em geral, esses materiais são produzidos por hidrofluoração de clorocarbonetos e outros clorofluorocarbonetos, utilizando fluoreto de hidrogénio na presença de um catalisador. Assim, o produto desejado conterá fluoreto de hidrogénio e cloreto de hidrogénio residuais, cloreto de hidrogénio que se produz quando um átomo de flúor substitui um átomo de cloro. É evidente que a natureza agressiva destes ácidos torna a sua recuperação por adsorção difícil. No entanto, os crivos moleculares de carbono descritos acima, que são preferidos, assim como alguns outros crivos moleculares de carbono que têm a dimensão de poros média desejada podem ser utilizados para adsorver fluoreto de hidrogénio e cloreto de hidrogénio e separar os dois ácidos.

Os crivos moleculares de carbono utilizáveis na purificação de clorofluorocarbonetos têm uma dimensão de poros média de 3,5 Angstroms, mas apenas muito poucos poros maiores ou menores. Especificamente, os crivos moleculares de carbono não devem ter mais de cerca de 5% dos poros maiores que 4,2 Angstroms e não mais de cerca de 5% dos poros menores do que 3,2 Angstroms. Proporcionar uma gama de dimensão de poros tão estreita é indispensável para fazer a separação entre HF e HCl e clorofluorocarbonetos. Deverá entender-se entre os técnicos da especialidade que a medição de poros média é difícil, em particular onde a dimensão de poros é deliberadamente diminuída. Consequentemente, em muitas utilizações a dimensão de poros média é deduzida com base nas separações que são observadas.

Embora sejam viáveis diversos processos para contactar o clorofluorocarboneto impuro, por exemplo a utilização de leitos fluidificados ou móveis, a passagem do clorofluorocarboneto por cima de um leito fixo de partículas de crivo molecular de carbono é preferida. Nesse processo, a velocidade espacial de gás estaria na gama de cerca de 50 a 1000 hr^{-1} , preferivelmente 200 a 500 hr^{-1} . A forma do leito e a dimensão das partículas serão determinadas por diversos factores conhecidos pelos técnicos da especialidade. A pressão poderia estar em geral entre cerca de 108 e 3550 KPa, mas seria preferível entre cerca de 700 e 2000 KPa. A temperatura do processo será de cerca de -20° até 80°C , particularmente -10° até 40°C .

Verificou-se que crivos moleculares de carbono que satisfazem os critérios descritos acima podem ser regenerados por dessorção térmica e/ou de vácuo, permitindo assim a utilização contínua de um leito de crivos moleculares de carbono. Pode fazer-se uma regeneração perfeita

aquecendo o leito a temperaturas de cerca de 120° a 160°C e submetendo-o a pressão de cerca de 6,5 até 33,6 KPa.

Nos exemplos que se seguem utilizou-se refrigerante 22, clorodifluorometano, como composto modelo. Especificamente, utilizou-se Genetrom^R 22 (G-22), produzido por Allied Signal Inc. Adicionaram-se HCl, HF e Cl_2 ao G-22 e passou-se o clorofluoro-carboneto impuro por cima de diversos crivos moleculares de carbono.

EXEMPLO 1

Comparativo

Uma amostra de 0,2 g de um crivo molecular de carvão, adquirida a Bergbau Forschung GmbH foi modificada por um tratamento com tolueno a 750°C para diminuir a dimensão de poros. A amostra foi exposta a uma série de componentes individuais a pressões de 44 torr de Cl_2 , 42 torr de HCl, e 44 torr de G-22. Verificou-se que a quantidade de cada componente adsorvida se aproxima da quantidade de equilíbrio decorridos cerca de 40-50 minutos. A adsorção de HCl, G-22 e Cl_2 foi medida com uma balança McBain, que é um processo gravimétrico para medir a captação de gás em condições de equilíbrio. A quantidade de cada componente adsorvida foi

<u>Componente</u>	<u>mmole/g adsorvente</u>	<u>g/g adsorvente</u>
Cl ₂	2,7	0,194
HCl	2,2	0,080
G-22	0,7	0,056

Pode concluir-se que embora este crivo molecular possa ser utilizado para adsorver Cl₂ e HCl adsorveria uma quantidade indesejável de G-22, provocando perdas de G-22 e recuperação de Cl₂ e HCl impuros. Assim, crê-se que a dimensão de poros média seja de aproximadamente 4,2 Angstroms.

EXEMPLO 2

Noutra experiência efectuada como no Exemplo 1, outro crivo molecular adquirido a Kaldair foi exposto a HCl, Cl₂ e G-22 a diversas pressões. Os resultados de três dessas experiências estão indicados abaixo:

Quadro 2

<u>Test Nº.</u>	<u>g/g adsorvente</u>		
	<u>HCl</u>	<u>Cl₂</u>	<u>G-22</u>
1	0,12,9(a)	0	0
2	0,108(a)	0	0
3	0,081(b)		
4	0,118(c)	N/A	N/A

(a) 200 torr

(b) 100 torr

(c) 600 torr

Pode concluir-se que este crivo molecular de carbono seria mais apropriado para separar HCl de G-22 na presença de Cl₂ do que o crivo molecular de carbono do Exemplo 1. Assim, crê-se que a dimensão de poros média seja de aproximadamente 3,5 Angstroms.

EXEMPLO 3

Noutra experiência realizada como no Exemplo 1, um terceiro crivo molecular adquirido a Bergbau Forschung GmbH foi modificado por meio de tratamento com tolueno a 750°C para diminuir a dimensão de poro média. A amostra foi submetida a ensaio quanto à sua capacidade para absorver HCl, Cl₂ e G-22, a pressões de 47 torr, 47 torr e 49 torr respectivamente. Menos de 0,1 mmoles de Cl₂ ou G-22 foi adsorvido por g de adsorvente (cerca de 0,004 g/g). Foi adsorvido HCl a cerca de 1,6 mmol/g em equilíbrio (cerca de 0,058 g/g). Pode concluir-se que seria possível recuperar selectivamente HCl na presença de Cl₂ e HCl. Consequentemente, crê-se que a dimensão de poro média é de aproximadamente 3,2 Angstroms.

EXEMPLO 4

Passou-se uma corrente de G-22 a 180 ml/min por cima de uma amostra de 45 g do crivo molecular de carbono utilizado no Exemplo 3 durante cerca de 22 minutos com nenhuma indicação de adsorção do G-22. Em seguida passou-se uma corrente de 200 ml/min que continha 11,5 vol.% HCl e passaram-se 37,5 vol.% HF por cima do crivo molecular de carbono. A saída do leito adsorvente foi analisada por cromatografia gasosa. Depois de aproximadamente 28 minutos, começou o afloramento. A concentração de HCl na saída de gás aumentou para aproximadamente 53% HCl depois de aproximadamente 55 minutos e prosseguiu até cerca de 120 minutos, após o que

a concentração de HCl caiu e se estabilizou em cerca de 20%. A análise de HF no gás efluente mostrou que não foi detectado nenhum HF até depois de decorridos aproximadamente 120 minutos quando HF aflorou e atingiu cerca de 30% depois de aproximadamente 140 minutos. Pode concluir-se que seria possível separar selectivamente HCl e HF de G-22.

EXEMPLO 5

Noutro ensaio dinâmico, fez-se passar uma corrente de abastecimento que continha 50 vol.% de HCl, 40 vol.% de G-22 e 7,5 vol.% de HF por cima de uma amostra de 6,0 g do crivo molecular de carbono. A análise do gás efluente mostrou completa adsorção de HCl durante cerca de 10 minutos, após o que houve afloramento. Não se detectou HF até cerca de 140 minutos terem decorrido.

EXEMPLO 6

Repetiram-se os testes dinâmicos anteriores a cerca da temperatura ambiente. Numa experiência análoga à do Exemplo 5, desceu-se a temperatura até $-5,6^{\circ}\text{C}$, obtendo-se resultados análogos.

EXEMPLO 7

Uma amostra de 44,8 g do crivo molecular de carbono do Exemplo 2 que foi saturada com HCl, e HF, foi regenerada fazendo passar uma corrente de 200 ml/min de hélio a 140°C. As análises dos gases efluentes indicaram que foi obtida a separação completa de HCl e HF que foi restabelecida a capacidade original do crivo molecular de carbono.

EXEMPLO 8

Preparou-se um crivo molecular de carbono pelos processos preferidos descritos anteriormente, utilizando cloreto de vinilideno como monômero e divinilbenzeno como agente de reticulação, numa proporção molar de 99,5/0,5. A dimensão de poro média preparada foi de cerca de 4,2 Angstroms, mas esta dimensão foi reduzida para aproximadamente 3,5 Angstroms por meio de exposição do crivo molecular de carbono a tolueno a uma temperatura de 800°C. Efectuou-se o ensaio descrito no Exemplo 1 com pressões de 23,8 torr para Cl₂ e 31,5 torr para G-22. Depois de se atingir o equilíbrio, verificou-se que 7,8 mmoles de Cl₂ tinham sido adsorvidos por cada grama do crivo molecular de carbono; enquanto 2,3 mmoles de G-22 tinham sido adsorvidos por cada grama.

EXEMPLO 9

Podem tratar-se crivos molecuu

lares de carbono com vapor, ar ou dióxido de carbono para aumentar a dimensão de poro média. O efeito de um tal tratamento está indicado no quadro que se segue, que indica a capacidade de adsorção de um crivo molecular de carbono a partir de Kaldair, utilizando o test estático descrito no Exemplo 1. Cada amostra foi tratada por meio de exposição a vapor à pressão atmosférica e à temperatura prevista.

Efeitos de Vaporização na Adsorção sobre Carbone Kaldair

Condições de Tratamento de Vapor			Capacidade de Adsorção (% g/g)			
Temp(°C)	Tempo (min)	Perda peso (%)	C12		G-22	
			P (torr)	Carga (g)	P (torr)	Carga (g)
700	18	2,9	32	0,5	-	-
800	18	5,8	28	14,8	46	11,6
850	20	16,4	28	26,0	46	12,8

Será evidente que aumentando a temperatura do vapor se aumentou acentuadamente a perda de peso, e que a capacidade para cloro e G-22 também aumentou muito. Pode concluir-se uma separação eficiente de cloro e G-22. A dimensão de poro média, pelo que se pode concluir, é maior do que aproximadamente 4,2 Angstroms.

EXEMPLO 10

Os crivos moleculares de carbono podem ser tratados com hidrocarbonetos a altas temperaturas para depositar carbono por meio de fraccionamento das moléculas de hidrocarboneto. O efeito desse tratamento está indicado no quadro que se segue que mostra a capacidade de um crivo molecular de carbono adquirido a Bergbau-Forschung GmbH, utilizando o test estático descrito no Exemplo 1. Cada amostra foi tratada por meio de exposição a tolueno à pressão atmosférica e à temperatura prevista.

Efeitos de Modificação de Tolueno na
Adsorção de Bergbau Forschung Carbon (A)

Temp (°C)	Condição de Tratamento Tempo (min)	HCl		Cl ₂		G-22	
		P (torr)	Capacidade	P (torr)	Capacidade	P (torr)	Capacidade
	-	52,1	7,74	-	-	44,2	16,59
700	15	46,8	6,11	44,2	3,13	44,2	1,72
750	15	46,8	5,88	46,8	0,45	49,5	0,30
800	16	44,2	1,95	54,7	0,16	44,2	0

Deve observar-se que embora o crivo molecular de carbono inicial tivesse capacidade significativa para HCl, Cl₂ e G-22, e, portanto, não seria utilizável para separar estes compostos, que a capacidade relativa para HCl contra Cl₂ e G-22 foi alterada com a diminuição da dimensão de poro média, pelo que um tratamento a 800°C proporcionou um crivo molecular de carbono que podia separar HCl de Cl₂ e G-22.

REIVINDICAÇÕES

1a. - Processo para a separação de ácidos fluorídricos e clorídrico de clorofluorocarbonetos, caracterizado por compreender a passagem dos referidos clorofluorocarbonetos sobre um crivo molecular de carbono que tem uma dimensão de poro média de cerca de 3,5 Angstroms, com não mais do que cerca de 5% dos poros a apresentar uma dimensão maior do que 4,2 Angstroms.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os referidos crivos moleculares de carbono estarem colocados como um leito fixo e os referidos clorofluorocarbonetos passarem por cima do referido leito com uma velocidade de gás de cerca de 50 a 1000 h⁻¹.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido contacto ser efectuado a uma temperatura de cerca de -20 até 80°C e a uma pressão de cerca de 108 e 3550 KPa.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os referidos crivos moleculares de carbono serem fabricados pelo processo que compreende as fases de:

(a) polimerização de um agente de ligação cruzada e um monómero precursor, estando o agente de ligação cruzada e o monómero essencialmente livres de oxigénio molecular, produzindo um polímero de ligação cruzada;

(b) formação de uma quantidade do polímero num artigo que tem a configuração desejada, sem utilizar material ligantes; e

(c) carbonização do artigo formado resultante num produto acabado que compreende crivos moleculares de carbono e tem a mesma forma geral que o artigo.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a fase de carbonização ser efectuada na ausência substancial de oxigénio a uma temperatura acima de 800°C.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por ser aplicado um processo de polimerização a granel ou em solução na fase (a).

7a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o referido agente de ligação cruzada ser divinil benzeno e o referido monómero ser clreto de vinilideno.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a dimensão de poro média dos crivos moleculares de carbono acabados de (c), ser reduzida por meio de tratamento com hidrocarbonetos a temperaturas elevadas.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o referido hidrocarboneto ser tolueno e a referida temperatura ser cerca de 800°C.

Lisboa, 26 de Janeiro de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDEN, 10-A, 1.º
1200 LISBOA