

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 351 130**

21 Número de solicitud: 200901533

51 Int. Cl.:
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **03.07.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2011**

Fecha de la concesión: **02.11.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **15.11.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
15.11.2011

73 Titular/es:
**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID
28049 MADRID, ES**

72 Inventor/es:
**ALVAREZ MONTERO, ARIADNA;
RODRIGUEZ JIMENEZ, JUAN JOSE;
GOMEZ SAINERO, LUISA MARIA y
MARTIN MARTINEZ, MARIA**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

54 Título: **CATALIZADORES DE ALTA ESTABILIDAD PARA LA HIDRODECLORACION DE CLOROMETANOS**

57 Resumen:

La presente invención describe un procedimiento para la preparación de un catalizador de Pt soportado sobre carbón, que comprende la preparación de una solución acuosa ácida de una sal de Pt, y la impregnación con dicha solución de un carbón con marcado carácter básico o neutro, el cual que presenta una desorción de CO₂ inferior a 100 {m}moles/gramo de carbón, así como un catalizador obtenible según dicho procedimiento y el uso de dicho catalizador en el tratamiento de efluentes gaseosos residuales contaminados con clorometanos.

ES 2 351 130 B1

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de alta estabilidad para la hidrodechloración de clorometanos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se enmarca dentro de los procedimientos para el tratamiento de efluentes gaseosos residuales contaminados con clorometanos y, en particular se refiere a catalizadores de alta estabilidad útiles en la hidrodechloración de estos compuestos en condiciones moderadas de presión y temperatura.

10

Antecedentes

La emisión de compuestos organoclorados constituye un problema de gran relevancia medioambiental, pues incluyen una gran cantidad de productos cuya toxicidad y carácter cancerígeno han sido claramente demostrados [Goldberg E D., *Science of the total environment* (1991 Mar), 100 Spec No 17-28; Tancrede, M. *et al.*, *Atmospheric Environment*, 21(10) (1987) 2187], efectos que se ven agravados por su baja velocidad de degradación en suelos y aguas. Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), diclorometano (DCM), cloroformo (TCM) y tetracloruro de carbono (TTCM) constituyen algunos de los organoclorados alifáticos que se emiten en mayor proporción al medio ambiente [Toxic Release Inventory, Public Data Release, USEPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1991], ya sea durante su síntesis o en la aplicación posterior, y están incluidos entre los compuestos químicos altamente peligrosos en el inventario de emisiones tóxicas de dicho organismo (TRI).

La técnica más ampliamente utilizada para la eliminación de estos compuestos es la incineración, que, además de ser energéticamente muy demandante, no elimina totalmente el problema de la contaminación, ya que se pueden generar compuestos más contaminantes que el organoclorado original como clorodibenzodioxinas, clorodibenzofuranos y fosgeno.

La oxidación catalítica conlleva una disminución del consumo de combustible con respecto a la incineración y se trabaja a una temperatura inferior (entre 573 y 832 K). El uso de un catalizador adecuado reduce las emisiones de CO y productos de combustión incompleta, pero no las elimina completamente [Rivera, J.; Barresi, A. A. *Ingenierías* (2002), Vol V, No. 16, 44-52].

La hidrodechloración catalítica constituye una técnica idónea para el tratamiento de dichos compuestos, ya que opera en condiciones suaves de presión y temperatura, con el consiguiente ahorro energético, y los productos finales (hidrocarburos y cloruro de hidrógeno) son sustancialmente menos peligrosos que los derivados de los procesos de combustión.

Existen diversos métodos en la bibliografía para el tratamiento de clorometanos, pero la mayor parte de ellos se refieren al tetracloruro de carbono y están orientados a su transformación en cloroformo [WO2005/113137; US2002/0077514; US2001/0016555; ES2148280; US 5,962,366; WO99/17877; WO99/17876; WO97/20629; US 5,208,393; EP0486091; US 2,052,707], En US 5,426,252 se describe un procedimiento para la hidrodechloración de clorofluorocarbonos y tetracloruro de carbono con catalizadores de carburos de metales de transición soportados en un óxido, como alúmina o sílice. Sin embargo la hidrodechloración completa del tetracloruro de carbono sólo se consigue a una temperatura de 500°C. Por otra parte, todos estos procesos se refieren al tratamiento de residuos líquidos, la hidrodechloración se lleva a cabo con una alta concentración de contaminante y están limitados por la baja vida de los catalizadores, que han de ser regenerados con una alta periodicidad. En US 5,426,252, se describe un procedimiento para la hidrodechloración completa de hidrocarburos clorados, incluidos tetracloruro de carbono y cloroformo, pero el proceso también se refiere exclusivamente al tratamiento de residuos líquidos y opera con una elevada concentración de contaminante. Además, se requieren dos etapas de reacción, lo que encarece el proceso, y el catalizador (metales nobles soportados en SiO₂-Al₂O₃) requiere un elevado contenido en metal para uno de los lechos.

En general, son escasas las publicaciones que tratan la hidrodechloración completa de clorometanos, y más aún a baja concentración [González, C.A. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(6) (2009) 2826; Aristizabal, B. *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 222 (2004) 189-198], siendo más abundante la bibliografía referente al tetracloruro de carbono [Góralski, J. *et al.*, *Polish Journal of Chemical Technology*, 9,3 (2007) 77-80; Legawiec-Jarzyna, M. *et al.*, *Kinet. Catal. Lett.* 87(2) (2006) 291-296; Cao, Y.C. *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 119-128; Choi, H.C. *et al.*, *J. Catal.* 161 (1996) 790; Choi, H.C. *et al.*, *J. Catal.* 166 (1997) 284] que al resto de clorometanos [López, E. *et al.*, *Applied Catalysis, B: Environmental* 62 (2006) 57-65; Mori, T. *et al.*, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 45(4) (2002) 256; Malinowski, A. *et al.*, *Applied Catalysis, B: Environmental* 19 (1998) L79-L86; López, E. *et al.*, *Journal of Hazardous Materials* 97(1-3) (2003) 281], lo que muy probablemente se debe a la mayor dificultad que ofrece la hidrodechloración de diclorometano y monoclorometano. Además, en todos estos casos los catalizadores empleados, basados en Pd, Pt o Ni soportados sobre óxidos metálicos, sufren una rápida desactivación.

65

Prati, L. *et al.* [*Applied Catalysis, B: Environmental* 23(2-3) (1999) 135] describen algunos resultados de hidrodechloración de diclorometano con catalizadores convencionales de platino sobre carbón activo (Pt/C), pero trabajan con altas concentraciones de contaminante, obtienen bajos niveles de conversión, y sólo se describen valores de conversión inicial, no habiendo estudiado la evolución de la conversión con el tiempo de operación.

A la vista de estos antecedentes, se hace necesario el desarrollo de catalizadores que permitan la hidrodechloración de clorometanos, tanto tetracloruro de carbono, como cloroformo, diclorometano o monoclorometano, con una elevada conversión y selectividad a productos no clorados y que sean altamente estables sin sufrir procesos de degradación o desactivación durante su operación.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han encontrado que un catalizador de platino soportado sobre un carbón cuya superficie presenta naturaleza básica o neutra, obtenido según un procedimiento que emplea una solución acuosa ácida de una sal de platino, permite una eficaz hidrodechloración de clorometanos contenidos en efluentes gaseosos a concentraciones reducidas, con una elevada conversión y selectividad a productos no clorados, en una sola etapa de reacción. Dado que el único hidrocarburo no clorado obtenido tras la reacción de hidrodechloración es el metano, no se hacen necesarias etapas adicionales de separación de los productos resultantes.

A diferencia de otros procesos, el catalizador es capaz de hidrodechlorar diclorometano y monoclorometano a pesar de la baja reactividad de estos compuestos. El catalizador desarrollado presenta además una alta estabilidad, operando durante más de 600 horas sin que se observaran signos de desactivación, lo que permite un uso prolongado del mismo, consiguiéndose además una alta reducción de la concentración de contaminantes clorados en los gases tratados. Esta alta estabilidad reduce drásticamente la frecuencia de regeneración del catalizador, con la consiguiente repercusión favorable sobre la economía del sistema.

Así, un aspecto de la presente invención lo constituye un procedimiento para la preparación de un catalizador de platino soportado sobre carbón que comprende:

- a) preparar una disolución acuosa ácida de una sal de platino, donde el pH de dicha disolución es menor de 2;
- b) impregnar el carbón con la solución acuosa ácida preparada en la etapa a);
- c) someter el producto obtenido en la etapa b) a un proceso de secado,

donde la superficie del carbón presenta carácter básico o neutro y donde el carbón presenta una desorción de CO₂ inferior a 100 μmoles/gramo de carbón, cuando éste se calienta a una velocidad de 5°C/min en atmósfera de N₂, y donde la proporción de platino en el catalizador está comprendida entre 0.5 y 2% en peso con respecto al peso total del catalizador tras la etapa de secado.

En un segundo aspecto, la invención se dirige a un catalizador obtenible según el procedimiento descrito anteriormente.

En otro aspecto la invención se relaciona con el uso de un catalizador como se ha definido anteriormente para la hidrodechloración de clorometanos.

En un último aspecto, la invención se dirige a un procedimiento para la hidrodechloración de clorometanos que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende los clorometanos con un catalizador como se ha definido anteriormente en presencia de hidrógeno.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Evolución de la conversión con el tiempo de operación en la hidrodechloración de DCM con catalizadores de Pt/Carbón activo (1% Pt). C_{A0} = 1000 ppm; T = 250°C; tiempo espacial= 1,73 kg_{mol}⁻¹; H₂/DCM =100.

Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención, los siguientes términos tienen el significado que se detalla a continuación:

El término “clorometanos” incluye aquellos compuestos en los cuales al menos uno de los átomos de hidrógeno del metano (CH₄) ha sido sustituido por un átomo de cloro. Es decir, incluye tetracloruro de carbono (CCl₄), cloroformo (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂) y monoclorometano (CH₃Cl).

El término “selectividad a productos no clorados” se refiere a la relación entre los moles del producto no clorado resultante tras la etapa de hidrodecloración que sale a través del reactor y el número total de moles del reactante transformados, multiplicado por 100.

5 El término “conversión” se refiere a 100 veces la diferencia entre el número de moles de clorometanos alimentados y el número de moles que salen del reactor, dicho número dividido por el número de moles totales de clorometanos que se introducen en el reactor.

10 El término “tiempo espacial” se refiere a la relación entre la masa del catalizador y el caudal molar de entrada del clorometano a tratar.

15 La presente invención proporciona en un primer aspecto un procedimiento para la preparación de un catalizador de platino sobre carbón activo, en adelante procedimiento de la invención, que permite la hidrodecloración de clorometanos en efluentes gaseosos con una elevada selectividad a productos no clorados, y elevada estabilidad con el tiempo de operación.

20 El procedimiento de la invención para la obtención del mencionado catalizador comprende una primera etapa en la que se prepara una solución acuosa ácida de una sal de platino, donde el pH de dicha solución es menor de 2.

25 Como sales de platino se entiende cualquier sal inorgánica de platino tal como por ejemplo dicloruro de platino o ácido hexacloroplatínico. No obstante, en una realización particular de la presente invención, la sal de platino es el ácido hexacloroplatínico, y preferentemente es el hexahidrato del ácido hexacloroplatínico.

30 En una realización particular de la invención, la cantidad de sal de platino que se adiciona a la solución acuosa ácida está comprendida entre 0.025 y 0.1 moles por cada gramo de catalizador que vaya a producirse, preferentemente entre 0.035 y 0.075 moles.

35 Con el fin de conseguir un pH menor de 2, se adiciona a la solución acuosa un ácido que permita conseguir el pH mencionado. En una realización particular de la invención, se emplea un ácido inorgánico como pueden ser por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, entre otros. En una realización preferente, el ácido empleado es ácido clorhídrico al 35%.

40 En otra realización particular de la invención, el pH de la solución acuosa es igual o menor de 1.

45 Por lo que se refiere al carbón, éste debe presentar como características esenciales que su superficie tenga un marcado carácter básico o neutro. En el contexto de la presente invención, se entiende como carbón de carácter básico aquél que presenta un pH superior a 7. Asimismo, en el contexto de la presente invención, se entiende como carbón de carácter neutro aquél que presenta un pH en torno a 7. Estos valores de pH se refieren a los valores obtenidos al medir el pH de una suspensión acuosa del carbón en agua destilada (1 g/10 mL) hasta que alcanza un valor constante.

50 Asimismo, es condición indispensable que el carbón presente una desorción de CO₂ inferior a 100 μ moles/gramo de carbón, cuando éste se calienta a una velocidad de 5°C/min en atmósfera de N₂, tal como se describe en Zazo *et al.*, *Catalysis Today*, (2009) 143, 341-346. La medida de la desorción de CO₂ se realiza utilizando un flujo de N₂ de 250 cc/min pudiendo emplearse para su detección un analizador de infrarrojos.

55 La segunda etapa del procedimiento de la invención consiste en la impregnación del carbón con la solución acuosa ácida obtenida previamente. Cualquier técnica de impregnación conocida por un experto en la materia puede ser empleada, no obstante, en una realización particular, la impregnación se realiza mediante el método de impregnación húmeda incipiente. Para ello, una vez molido, tamizado y secado el carbón, se adiciona lentamente sobre éste la solución acuosa ácida bajo agitación continua.

60 El metal se deposita sólo en la superficie del carbón, entendiéndose como tal, no solo la superficie externa de las partículas del carbón sino también en los poros.

65 La etapa c) del procedimiento de la invención supone someter el producto obtenido tras la impregnación del carbón con la solución acuosa ácida de la sal de platino, a un proceso de secado mediante cualquier procedimiento conocido por un experto en la materia.

En una realización particular, la etapa de secado se efectúa realizando inicialmente un secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 10 y 20 horas, preferentemente entre 15 y 17 horas, y posterior calentamiento hasta aproximadamente 100°C con una rampa de temperatura comprendida entre 10 y 30°C/h, manteniendo dicha temperatura durante al menos 2 horas. En una realización preferente, la rampa de temperatura aplicada está comprendida entre 15 y 25°C/h.

Una vez que el catalizador ha sido sometido al proceso de secado, éste es activado mediante alimentación con hidrógeno como gas reductor calentando desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 250

y 450°C, manteniendo dicha temperatura durante al menos dos horas. En una realización particular, el calentamiento desde temperatura ambiente hasta temperatura comprendida entre 250 y 450°C se efectúa mediante un ciclo térmico a una velocidad comprendida entre 5 y 15°/min, preferentemente a una velocidad de 10°/min.

5 Tal como se ha mencionado previamente, el catalizador obtenido según el procedimiento de la invención permite una eficaz hidrodecloración de clorometanos contenidos en efluentes gaseosos a concentraciones reducidas, con una elevada conversión y selectividad a productos no clorados, en una sola etapa de reacción, siendo además altamente estable durante más de 600 horas sin que se observaran signos de desactivación. Los ensayos realizados han demostrado conversiones cercanas al 70% para el diclorometano, teniendo en cuenta su conocida baja reactividad, y selectividades a metano con valores comprendidos entre 85 y 90% sin variaciones significativas con el tiempo de operación. En consecuencia, un aspecto adicional de la presente invención lo constituye el uso del mencionado catalizador para la hidrodecloración de clorometanos.

15 En otro aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para la hidrodecloración de clorometanos que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende los clorometanos con un catalizador como el obtenido según el procedimiento de la invención, en presencia de hidrógeno.

20 Este procedimiento consiste en la hidrogenolisis de los enlaces carbono-cloro de los compuestos organoclorados presentes en los efluentes gaseosos para dar lugar a la formación del correspondiente compuesto libre de cloro y cloruro de hidrógeno. A diferencia de otros procedimientos del estado de la técnica en el que se obtienen subproductos clorados, el catalizador de la invención permite hidrodechlorar tanto tetracloruro de carbono, como cloroformo, diclorometano y monoclorometano, obteniéndose únicamente como compuesto libre de cloro el metano, lo que evita la necesidad de separarlo de otros productos resultantes de la hidrodecloración.

25 Una de las ventajas adicionales del empleo del catalizador de la invención es la posibilidad de aplicarlo para el tratamiento de corrientes gaseosas con bajas concentraciones de clorometanos. Así, en una realización particular de la invención, la concentración de clorometanos en la corriente gaseosa es de 1000 ppm o superior. En una realización preferente la concentración de clorometanos está comprendida entre 1000 y 3500 ppm.

30 En una realización particular, el procedimiento de hidrodecloración de la invención se realiza con una relación molar H₂/clorometano comprendida entre 25 y 200. El hidrógeno empleado puede ser puro o estar diluido con nitrógeno.

35 En otra realización particular, el procedimiento de hidrodecloración se realiza a una temperatura comprendida entre 150 y 250°C.

En otra realización particular, el procedimiento de hidrodecloración se realiza a presión atmosférica.

40 En otra realización particular, el procedimiento de hidrodecloración se realiza a un tiempo espacial comprendido entre 0,24 y 3,72 kg·h·mol⁻¹.

Los clorometanos y el hidrógeno que no han reaccionado se pueden recircular al reactor una vez retenido el cloruro de hidrógeno, lo que puede realizarse de forma sencilla por procedimientos ampliamente conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo mediante absorción con agua o disoluciones alcalinas.

45 En una realización particular, el proceso de hidrodecloración de la presente invención se realiza en un reactor de lecho fijo. Las partículas de catalizador se sustentan en una rejilla y la temperatura se mide mediante un termopar cuyo elemento sensor se sitúa en el centro del lecho catalítico. La calefacción del reactor se realiza utilizando un horno eléctrico. El catalizador se activa alimentando H₂ como gas reductor (puro o diluido en N₂) y calentando desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 250 y 450°C, con una velocidad de calentamiento comprendida entre 5 y 15°/min. Posteriormente se alimenta al reactor la corriente gaseosa contaminada con los clorometanos, junto con el hidrógeno, puro o diluido en nitrógeno. A la salida del reactor, los gases se hacen pasar a través de una torre de absorción con agua o disolución alcalina para retener el cloruro de hidrógeno y se pueden recircular al reactor tras la purga y la reposición de H₂ en la alimentación, necesarias para mantener las condiciones de estado estacionario.

55 A continuación se describen algunos ejemplos ilustrativos que revelan las características y ventajas de la invención, sin embargo, no deben interpretarse como limitativos del objeto de la invención tal como se define en las reivindicaciones.

60 Ejemplos

Ejemplo 1

65 Preparación del catalizador de Pt/C

El carbón activo (Supersorbon K de Bayer) se muele y se tamiza hasta obtener partículas de un tamaño comprendido entre 0,25 y 0,5 mm, que se secan y se mantienen en un ambiente exento de humedad. La preparación de 1 g

de catalizador con un contenido en Pt del 1% en peso se lleva a cabo disolviendo 26,5 mg de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ en 2,4 ml de agua destilada, acidificada con una disolución de HCl al 35% hasta alcanzar un pH de 1. Se agita y se calienta suavemente hasta su completa disolución. El carbón activo se impregna añadiendo lentamente la disolución bajo continua agitación. Se deja secar al aire, a temperatura ambiente, durante 16 h. Posteriormente, se calienta en aire hasta 100°C, a una velocidad de 20°C/h, manteniendo esa temperatura durante 2 h. El catalizador se activa mediante una corriente de H_2 puro, calentando hasta 250°C, a una velocidad de 10°C/min, y se mantiene a esta temperatura durante 2 h.

10 Ejemplo 2

Hidrodecloración de diclorometano con dos catalizadores preparados con carbones activos diferentes

Se realizaron experimentos de hidrodecloración de diclorometano (DCM), con una concentración de partida de 15 1000 ppm, a presión atmosférica, una temperatura de 250°C, un tiempo espacial de 1,73 $kg\text{h}\text{mol}^{-1}$ y una relación molar H_2/DCM de 100. Los catalizadores fueron preparados empleando como soporte dos carbones diferentes (Supersorbon K de Bayer y carbón activo Merck cuyo número de referencia es 1.02514.1000 que presenta un tamaño de gránulo de 1,5 mm y pureza superior al 99%) y un contenido de Pt del 1% en peso, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

20 La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo. Las partículas de catalizador se sustentaron en una rejilla y la temperatura se midió mediante un termopar cuyo elemento sensor se situó en el centro del lecho catalítico. La calefacción del reactor se realizó utilizando un horno eléctrico.

25 El catalizador se activó mediante una corriente de H_2 puro, calentando hasta 250°C, a una velocidad de 10°C/min, y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. Posteriormente, se alimentó al reactor la corriente gaseosa contaminada con DCM, junto con el hidrógeno. La alimentación de la corriente gaseosa se realizó mediante controladores de flujo másico. A la salida del reactor, los gases se hicieron pasar a través de una torre de absorción con agua o disolución alcalina para retener el HCl. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases dispuesto en línea con el equipo de reacción. El sistema se mantuvo en operación de forma continua durante 26 días. La Figura 1 muestra la conversión de diclorometano a lo largo del tiempo de operación.

35 Como se puede observar, en ambos casos se obtiene una elevada conversión, con valores cercanos al 70% para el catalizador PtC-A. Ambos catalizadores mostraron una gran estabilidad durante los 26 días de duración del ensayo. El catalizador PtC-B presenta un ligero descenso de la actividad en las primeras horas pero posteriormente la conversión se mantiene estable. Ambos catalizadores proporcionan una alta selectividad a metano, con valores entre el 85 y el 90%, sin variaciones significativas con el tiempo de operación.

40 Ejemplo 3

Efecto de la temperatura de operación y el tiempo espacial en la hidrodecloración de diclorometano

45 Se realizó la hidrodecloración de DCM (1000 ppm) siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 2, con un catalizador con 1% de Pt, reducido a 300°C, soportado sobre el carbón activo B del ejemplo 2, con una relación molar H_2/DCM de 100, a varias temperaturas y tiempos espaciales, según se muestra en la Tabla I.

50 TABLA I

Temperatura (°C)	Tiempo espacial ($Kgh\text{mol}^{-1}$)	Conversión (%)	S_{CH_4} (%)	S_{MCM} (%)
150	0,24	7,2	77,3	22,7
	0,4	13,0	77,1	22,9
	0,8	25,6	75,8	24,2
	1,2	27,9	75,8	24,3

65

		1,73	29,6	75,2	24,9
		2,5	29,5	77,2	22,9
5		3,72	30,1	80,6	19,5
		0,24	10,8	79,1	20,9
		0,4	18,6	78,6	21,4
		0,8	30,3	78,0	22,0
10	175	1,2	34,2	79,8	20,2
		1,73	35,5	78,7	21,3
		2,5	35,7	80,2	19,8
		3,72	35,6	80,1	19,9
15		0,24	15,6	82,2	17,8
		0,4	22,7	81,5	18,5
		0,8	35,1	81,9	18,1
	200	1,2	39,2	82,2	17,8
20		1,73	41,5	81,8	18,2
		2,5	42,6	82,5	17,5
		3,72	42,9	82,3	17,8
25		0,24	23,4	84,8	15,2
		0,4	30,1	84,0	16,0
		0,8	42,1	84,4	15,6
	225	1,2	46,0	84,1	15,9
30		1,73	49,8	84,1	16,0
		2,5	52,2	84,5	15,5
		3,72	52,6	84,1	15,9
35		0,24	35,8	87,2	12,9
		0,4	46,4	86,4	13,6
		0,8	60,4	85,9	14,2
	250	1,2	65,3	85,9	14,1
40		1,73	69,8	86,2	13,9
		2,5	71,2	85,6	14,4
		3,72	71,8	85,8	14,2

Como se puede observar, se produce un aumento importante de la conversión al aumentar la temperatura y el tiempo espacial, pudiéndose alcanzar conversiones cercanas al 70%, que pueden considerarse muy satisfactorias, teniendo en cuenta la conocida baja reactividad del DCM. En todos los casos se obtienen elevadas selectividades a metano, con valores siempre por encima del 75% y que a 250°C superan el 85%. El tiempo espacial tiene una escasa influencia en la selectividad. Sin embargo, esta aumenta de forma significativa al aumentar la temperatura.

Ejemplo 4

Efecto de la relación molar H₂/DCM en la hidrodechloración de diclorometano

Se analizó el efecto de la relación molar H₂/DCM, con el mismo catalizador que en los experimentos presentados en el ejemplo anterior (ejemplo 3), a tres temperaturas (150, 175 y 250°C) y un tiempo espacial relativamente bajo (0,8 kg_hmol⁻¹), empleando una concentración de DCM en la alimentación de 1000 ppm., siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Los resultados se recogen en la Tabla II. La conversión aumenta con la relación H₂/DCM, hasta un valor de la misma de 100, a partir del cual la influencia de esta variable resulta muy poco significativa. La relación H₂/DCM no modifica significativamente la selectividad a los productos de reacción, dentro del intervalo ensayado.

TABLA II

Temperatura (°C)	Relación molar H ₂ /DCM	Conversión (%)	S _{CH₄} (%)	S _{MCM} (%)
150	25	15,3	82,9	17,0
	50	19,5	74,6	25,4
	100	25,6	75,8	24,2
	200	27,5	75,4	24,7
175	25	15,7	84,7	15,3
	50	21,4	79,9	20,1
	100	30,3	78,0	22,0
	200	31,3	77,0	23,0
250	25	37,9	89,1	11,0
	50	48,7	87,3	12,7
	100	60,4	85,9	14,1
	200	64,9	85,2	14,8

Ejemplo 5

Hidrodecloración de diclorometano a diferentes concentraciones iniciales del mismo

Se realizaron ensayos a diferentes concentraciones iniciales de DCM entre 1000 y 3500 ppm, con el mismo catalizador de los ejemplos 3 y 4 siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2. Se utilizó una relación molar H₂/DCM=50, un tiempo espacial de 0,8 kghmol⁻¹, a diferentes temperaturas, entre 150 y 250°C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla III. No se observan diferencias importantes en los valores de conversión y selectividad a los productos de reacción para las diferentes concentraciones ensayadas, aumentando, en todos los casos, la conversión y selectividad a metano a medida que aumenta la temperatura de reacción.

TABLA III

Temperatura (°C)	C _{DCM0} (ppm)	Conversión (%)	S _{CH₄} (%)	S _{MCM} (%)
150	1000	19,5	74,6	25,4
	2000	14,9	68,8	31,2
	3000	16,4	72,7	27,3
	3500	11,6	69,7	30,3
175	1000	21,4	79,9	20,1
	2000	15,4	75,4	24,6
	3000	17,5	76,6	23,4
	3500	12,4	75,0	25,0
200	1000	26,7	85,1	14,9
	2000	21,9	79,3	20,7
	3000	26,0	79,9	20,1
	3500	19,7	78,9	21,1
225	1000	34,8	85,3	14,7
	2000	33,0	83,5	16,5
	3000	42,7	81,8	18,2
	3500	39,4	81,4	18,6
250	1000	48,7	87,3	12,7
	2000	47,0	85,7	14,3
	3000	55,1	83,8	16,2
	3500	54,6	83,4	16,6

Ejemplo 6

Hidrodecloración de diclorometano mediante catalizadores con distinto contenido en Pt

Se evaluó el comportamiento de varios catalizadores conteniendo entre 0,5 y 2% en peso de platino, soportado en el carbón B del ejemplo 2. En estos ensayos se empleó una concentración inicial de DCM de 1000 ppm, una relación molar $H_2/DCM=50$ y un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$, a diferentes temperaturas entre 150°C y 250°C . Los resultados se presentan en la Tabla IV. Tanto la conversión como la selectividad a metano aumentan al aumentar el contenido en Pt del catalizador, alcanzándose conversiones y selectividades a metano superiores al 90% a la temperatura de reacción más alta ensayada (250°). Teniendo en cuenta la alta estabilidad de los catalizadores, puede trabajarse con un contenido en Pt del 2% en peso, sin que ello repercuta significativamente en el coste de operación del proceso.

TABLA IV

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Contenido Pt (% w/w)	Conversión (%)	S_{CH_4} (%)	S_{MCM} (%)
150	0,5	18,0	70,8	29,2
	1,0	19,5	74,6	25,4
	1,5	25,9	76,7	23,3
	2,0	26,8	81,5	18,5
175	0,5	21,7	85,3	14,7
	1,0	21,5	79,9	20,1
	1,5	27,0	83,3	16,7
	2,0	35,8	84,3	15,7
200	0,5	23,9	87,0	13,0
	1,0	26,7	83,3	16,7
	1,5	35,0	85,7	14,3
	2,0	52,8	86,8	13,3
225	0,5	31,4	87,0	13,0
	1,0	34,8	85,3	14,7
	1,5	41,4	88,2	11,9
	2,0	73,9	89,1	10,9
250	0,5	37,9	87,0	13,0
	1,0	48,7	87,3	12,7
	1,5	56,8	89,5	10,6
	2,0	92,3	91,7	8,3

Ejemplo 7

Hidrodecloración de cloroformo a diferentes temperaturas

Se evaluó el comportamiento del catalizador con 1% Pt soportado en el carbón B del ejemplo 2 en la hidrodecloración de cloroformo (CLF) con una concentración inicial de 1000 ppm, un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg h mol}^{-1}$, relación molar $H_2/CLF = 100$ a diferentes temperaturas según se recoge en la Tabla V.

TABLA V

T ($^\circ\text{C}$)	X (%)	S_{CH_4} (%)	S_{MCM} (%)	S_{DCM} (%)
125	67,0	88,1	4,2	7,7
150	75,1	90,8	4,1	5,1
175	97,8	92,5	3,6	3,9
200	100,0	93,8	3,1	3,1

Como se puede observar la conversión aumenta de forma muy importante con la temperatura alcanzándose un 100% a 200°C , manteniéndose la misma durante las 167 h que duró el experimento. Se obtuvieron elevados valores de selectividad a metano que aumentan al aumentar la temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un catalizador de platino soportado sobre carbón que comprende:

- 5 a) preparar una disolución acuosa ácida de una sal de platino, donde el pH de dicha disolución es menor de 2;
- b) impregnar el carbón con la solución acuosa ácida preparada en la etapa a);
- 10 c) someter el producto obtenido en la etapa b) a un proceso de secado,

donde la superficie del carbón presenta carácter básico o neutro y el carbón presenta una desorción de CO₂ inferior a 100 μmoles/gramo de carbón, cuando éste se calienta a una velocidad de 5°C/min en atmósfera de N₂, y donde la proporción de platino en el catalizador está comprendida entre 0.5 y 2% en peso con respecto al peso total del catalizador tras la etapa de secado.

15

2. Procedimiento según reivindicación 1, donde la sal de platino es el hexahidrato del ácido hexacloroplatínico.

3. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 2, donde la solución acuosa ácida presenta un pH menor o igual a 1.

20

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el proceso de secado comprende la siguiente secuencia:

- 25 a) secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 10 y 20 horas;
- b) calentamiento hasta aproximadamente 100°C con una rampa de temperatura comprendida entre 10 y 30°C/h, manteniendo dicha temperatura durante al menos 2 horas.

5. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4, que además comprende la activación del catalizador obtenido con hidrógeno, calentando desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 250 y 450°C, manteniendo dicha temperatura durante al menos 2 horas.

30

6. Procedimiento según reivindicación 5, donde el calentamiento desde temperatura ambiente hasta temperatura comprendida entre 250 y 450°C se efectúa mediante un ciclo térmico a una velocidad comprendida entre 5 y 15°/min.

35

7. Catalizador obtenible según un procedimiento como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Uso de un catalizador según se define en la reivindicación 7 para la hidrodecloración de clorometanos.

9. Procedimiento para la hidrodecloración de clorometanos que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende los clorometanos con un catalizador como se define en la reivindicación 7 en presencia de hidrógeno.

40

10. Procedimiento según reivindicación 9, donde la corriente gaseosa presenta una concentración de clorometanos de 1000 ppm o superior.

45

11. Procedimiento según reivindicaciones 9 a 10, donde los clorometanos son tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano y monoclorometano.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde la hidrodecloración se realiza con una relación molar H₂/clorometano comprendida entre 25 y 200.

50

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde la hidrodecloración se realiza a una temperatura comprendida entre 150 y 250°C.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, donde la hidrodecloración se realiza a presión atmosférica.

55

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, donde la hidrocloración se realiza a un tiempo espacial comprendido entre 0,24 y 3,72 kghmol⁻¹.

60

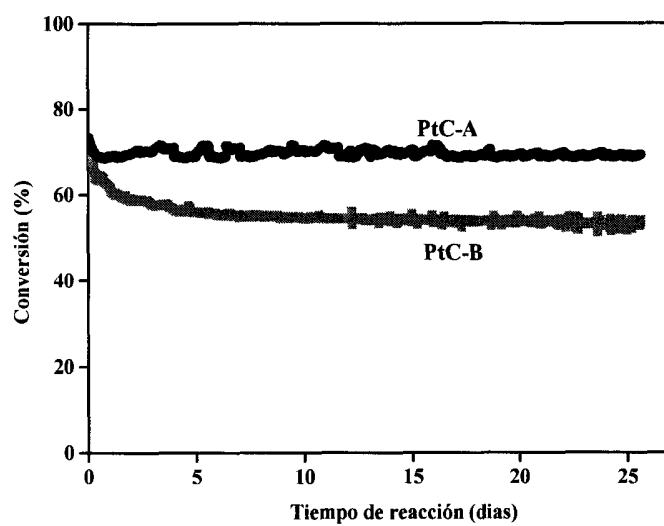


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud:200901533

22 Fecha de presentación de la solicitud: 03.07.2009

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl. : **B01J23/42** (01.01.2006)
B01J21/18 (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. et al. "Platinum Catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties" Applied Catalysis A: General. 1998. Vol.173, páginas 247-257; apartados 2.1, 2.2, 3.1; Tablas 1, 2; Fig.1.	1-7
A	FRAGA, M.A. et al. "Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites" Journal of Catalysis. 2002. Vol. 209, páginas 355-364; EXPERIMENTAL.	1-7
A	ORDOÑEZ, S. et al "Characterisation of the deactivation of platinum and palladium activated carbon used as hydrodechlorination catalysts" Applied Catalysis B: Environmental. 2001. Vol.31, páginas 113-122; apartados 2.1, 2.2.	1,8-15
A	ERHAN, A. et al. "The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysyts" Carbon. 2001. Vol. 39, páginas 175-185; apartado 2.2.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.11.2010

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.11.2010

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-15
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-15
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. et al. Applied Catalysis A:General. 1998. Vol.173, páginas 247-257.	
D02	FRAGA, M.A. et al. Journal of Catalysis. 2002. Vol.209, páginas 355-364.	
D03	ORDÓÑEZ, S. et al. "Applied Catalysis B: Environmental. 2001. Vol.31, páginas 113-122.	
D04	ERHAN, A. et al. Carbon. 2001. Vol.39, páginas 175-185.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

<p>El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de un catalizador de platino soportado sobre carbono a partir de la impregnación de una solución ácida de una sal de platino sobre un soporte de carbono con marcado carácter básico o neutro. Así como el catalizador resultante y su uso para la hidrodecloración de clorometanos.

En el documento D01 se estudian los efectos de las propiedades superficiales del soporte en catalizadores de platino soportados sobre distintos negros de carbón. Dichos catalizadores se obtienen a partir del intercambio iónico de dos soluciones acuosas precursoras de platino (H_2PtCl_6 y $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) con dos soportes de negro de carbón, uno oxidado y otro no. En concreto, para el H_2PtCl_6 se prepara una disolución acuosa del mismo (1mg Pt/ml) a pH igual a 2.1 sobre la que se añade lentamente los negros de carbón y se dejan estabilizar a temperatura ambiente durante 48h. A continuación se filtran y se secan a 100°C en aire (apartados 2.1, 2.2,3.1; Tablas 1,2, Fig.1).

El documento D02 describe un método de preparación de un catalizador de platino soportado sobre carbono que comprende la impregnación de 1g de carbono con 15ml de una solución acuosa del hexahidrato del ácido cloroplatínico en la concentración apropiada para obtener una carga nominal de platino del 5.5% en peso siendo el pH inicial igual a 1.6. A continuación se seca a 110°C y finalmente se somete a una reducción in situ bajo hidrógeno a 400°C durante 5h (EXPERIMENTAL).

En el documento D03 se estudia la desactivación de catalizadores de platino y paladio soportados sobre carbón activo en procesos de hidrodecloración del tetracloroetileno. Dichos catalizadores se reducen in situ en una corriente de hidrógeno a 350°C durante 6h. Los procesos de hidrodecloración se llevan a cabo a una temperatura de 50°C y una presión igual a 5 bar utilizando una corriente de hidrógeno en exceso (apartados 2.1, 2.2).

El documento D04 divulga un método de preparación de catalizadores de platino soportados sobre carbón activo (1% en peso de Pt) que comprende una etapa de impregnación de soluciones acuosas del ácido hexacloroplatínico sobre distintos carbonos activos, una etapa de secado a 200°C y una etapa de reducción con hidrógeno (apartado 2.2).

El objeto de la presente invención difiere principalmente de los documentos D01-D04 en que ninguno de dichos documentos describe un procedimiento de preparación de catalizadores de platino soportados sobre carbón que comprenda la impregnación de una disolución acuosa de una sal de platino (pH inferior a 2) sobre una superficie de carbón básica o neutra (con un valor desorción de CO_2 inferior a 100 micromoles por gramo de carbón). Así como tampoco divulgan el uso de dichos catalizadores en procesos de hidrodecloración de clorometanos en las condiciones experimentales reivindicadas. Además no sería obvio para un experto en la materia el desarrollo de dicho procedimiento a partir de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-5 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)