

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 185**

21 Número de solicitud: 201131946

51 Int. Cl.:

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

30.11.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.06.2013

Fecha de la concesión:

02.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.04.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (71.5%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, C/ Enstein,
3
28049 Madrid (Madrid) ES;
CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (14.2%) y
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL (14.2%)**

72 Inventor/es:

**GÓMEZ SAINERO, Luisa Maria;
GRAU, Javier Mario;
RODRÍGUEZ JIMÉNEZ, Juan José;
BEDIA GARCÍA-MATAMOROS, Jorge;
MARTÍN MARTÍNEZ, María;
ÁLVAREZ MONTERO, Ariadna y
BUSTO, Mariana**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **CATALIZADORES BIMETÁLICOS (Pt-Pd) SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE ZIRCONIO SULFATADO Y SU USO EN LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS.**

57 Resumen:

Catalizadores bimetálicos (Pt-Pd) soportados sobre óxido de zirconio sulfatado y su uso en la hidrodechloración de clorometanos.

La presente invención se refiere a catalizadores bimetálicos soportados en zirconia sulfata y a la preparación, activación y operación de los mismos, junto con el uso de los catalizadores mono y bimetálicos para la hidrodechloración de clorometanos en condiciones moderadas de presión y temperatura.

ES 2 406 185 B1

DESCRIPCIÓN

CATALIZADORES BIMETÁLICOS (Pt-Pd) SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE ZIRCONIO SULFATADO Y SU USO EN LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS

5 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 la preparación, activación y
operación de catalizadores de alta estabilidad y alta selectividad a productos
no clorados, útiles en la hidrodechloración de estos compuestos en
10 condiciones moderadas de presión y temperatura.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Los clorometanos son compuestos altamente tóxicos, provocan efectos muy
perjudiciales sobre la salud humana y su emisión contribuye a la destrucción
de la capa de ozono, al calentamiento global y a la formación del smog
fotoquímico. En particular, diclorometano (DCM) y cloroformo (TCM) están
incluidos en la lista de los 17 compuestos químicos altamente peligrosos del
programa 33/50 de reducción de emisiones de la Agencia de Protección
20 Ambiental de Estados Unidos (EPA). A pesar de su elevada toxicidad, DCM
y TCM son ampliamente usados en la industria ya que no se han
desarrollado todavía sustitutos adecuados para muchas de sus aplicaciones,
debido a sus particulares propiedades (buenos disolventes, alta estabilidad,
baja inflamabilidad) por lo que se siguen emitiendo cantidades importantes
25 de dichos compuestos (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes
Contaminantes (PRTR)). Según la Agencia de Protección Ambiental de
Estados Unidos (EPA), diclorometano (DCM) y cloroformo (TCM) constituyen
algunos de los organoclorados alifáticos que se emiten en mayor proporción
al medio ambiente, ya sea durante su síntesis o en la aplicación posterior.

30 Existen diversos métodos para el tratamiento de efluentes contaminados con
compuestos organoclorados (absorción, desorción, condensación,

biológicos, de oxidación, reductores), pero tienen escasa implantación industrial. 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 [Michael, J.V. et al., J. Phys. Chem. 97 (1993) 1914].

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]. 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 que incluye cloroformo, pero utiliza catalizadores de metales nobles soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el proceso requiere dos etapas de reacción, y el catalizador que se utiliza en uno de los lechos requiere un elevado contenido en metal, lo que encarece el proceso.

En una patente anterior (ES 2351130) se desarrolló un catalizador de Pt que presenta una gran estabilidad para la hidrodechloración de clorometanos pero utiliza carbón activo como soporte y aunque su eficacia es elevada no se consigue la dechloración completa de los compuestos clorados.

En general, son escasas las publicaciones que tratan la hidrogenación completa de clorometanos diferentes al tetracloruro de carbono (TTCM), probablemente debido a su menor reactividad (la reactividad de los clorometanos disminuye en el orden $TTCM > TCM > DCM > MCM$). Por otra parte, la mayoría de los catalizadores utilizados en hidrogenación descritos por diferentes autores sufren una rápida desactivación o no se analiza su estabilidad con el tiempo de operación y en algunos casos se obtienen selectividades elevadas a compuestos clorados o bajos niveles de conversión. En el trabajo de Álvarez-Montero et al., J. Catal. 279 (2011) 389, se presenta un catalizador de gran eficiencia en la hidrogenación de clorometanos con buenos niveles de conversión, selectividad a productos no clorados y una elevada estabilidad, si bien se trata de un catalizador de Pt soportado en carbón activo y en ningún caso se obtiene una degradación de productos clorados cercana al 100%.

15

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

20 Los autores de la presente invención han encontrado que catalizadores monometálicos y bimetálicos de platino y paladio soportados sobre óxido de zirconio promovido con sulfato, preparados y activados según un procedimiento particular que emplea soluciones acuosas de sales de platino y paladio, permiten una eficaz hidrogenación de clorometanos contenidos en efluentes gaseosos, con una elevada conversión y selectividad a productos no clorados, y en una sola etapa de reacción. El tratamiento es eficaz para un amplio rango de concentración de contaminantes (≥ 1000 ppmv).

30 Es la primera vez que un proceso utiliza catalizadores monometálicos y bimetálicos de platino y paladio soportados sobre óxido de zirconio promovido con sulfato para hidrogenación de clorometanos, y a diferencia

de otros procesos, es capaz de hidrodechlorar diclorometano y cloroformo completamente a pesar de la baja reactividad de estos compuestos, consiguiéndose para determinadas condiciones, una reducción total de contaminantes clorados en los gases tratados.

5

Además, los catalizadores bimetálicos de la presente invención presentan una alta estabilidad, operando durante más de 80 horas sin que se observaran signos de desactivación, lo que permite un uso prolongado de los mismos. Esta alta estabilidad reduce drásticamente la frecuencia de regeneración del catalizador, con la consiguiente repercusión favorable sobre la economía del sistema.

10

Así, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador bimetálico de platino y paladio, preferiblemente con cargas de ambos metales menores al 5 % en peso con respecto al soporte, preferiblemente menor al 3% en peso y más preferiblemente de entre el 0,1-1 % en peso, y soportado sobre óxido de zirconio sulfatado.

15

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación y activación de precursores de catalizadores y catalizadores bimetálicos de platino y paladio, preferiblemente con cargas de ambos metales menores del 5% en peso, más preferiblemente menor al 3% en peso y más preferiblemente de entre el 0,1-1 % en peso, soportado sobre óxido de zirconio promovido con sulfato, y que comprende las siguientes etapas:

20

25

- a. activar y estabilizar térmicamente el soporte en atmósfera oxidante entre 500 y 700 °C;
- b. impregnar el soporte activado en el paso (a) con una solución acuosa de al menos una sal de ambos metales;
- c. secar el producto obtenido en la etapa (b); en aire entre temperatura ambiente y 100 °C.

30

- d. calcinar el producto obtenido en la etapa (c); en aire a una temperatura de entre 400 y 550 °C.
- e. y opcionalmente reducción de los metales del producto calcinado obtenido en la etapa (d), dando lugar a la activación del precursor obtenido en la etapa (d) mediante una corriente de hidrógeno.

5

Otro aspecto de la invención se refiere a un catalizador obtenible según el procedimiento descrito anteriormente.

10

Otro aspecto más de la invención se relaciona con el uso de un catalizador monometálico Pt o Pd o bimetalico de Pt y Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado para la hidrodecloración de clorometanos.

15

En un último aspecto, la invención se dirige a un procedimiento para la hidrodecloración de clorometanos que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende los clorometanos con un catalizador monometálico Pt o Pd o bimetalico de Pt y Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado en presencia de hidrógeno.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Muestra la evolución de la conversión con el tiempo de operación en la hidrodecloración de DCM sobre el catalizador SZ Pt-Pd (1:1) a distintas temperaturas de reacción. $CA_0 = 1000$ ppm; tiempo espacial= $0,8 \text{ kg}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; $H_2/\text{DCM} = 100$.

25

Figura 2: Muestra la evolución de la conversión con el tiempo de operación en la hidrodecloración de DCM sobre los distintos catalizadores. $CA_0 = 1000$ ppm; tiempo espacial= $0,8 \text{ kg}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; $H_2/\text{DCM} = 100$.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

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

5 El término "clorometanos" incluye aquellos compuestos en los cuales al menos uno de los átomos de hidrógeno del metano (CH_4) ha sido sustituido por un átomo de cloro. Es decir, este término puede incluir tetracloruro de carbono (CCl_4), cloroformo (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2) y monoclorometano (CH_3Cl).

10

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.

15

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

20

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

25

Por "óxido de zirconio sulfatado" o "zirconio promovido con sulfato" se entiende en la presente invención a un óxido de zirconio con un contenido en azufre superior a un 5%, preferiblemente de entre 5-10% en peso, y que se utiliza como soporte ácido promovido para la obtención del catalizador de la invención. La promoción de la zirconia con sulfato es un procedimiento ampliamente conocido por un experto en la materia. Para el procedimiento de obtención del catalizador de la presente invención se parte de un precursor de dicho soporte que preferiblemente es hidróxido de zirconio

30 de obtención del catalizador de la presente invención se parte de un precursor de dicho soporte que preferiblemente es hidróxido de zirconio dopado con ácido sulfúrico (concentración de $\text{S} \geq 5\%$ en peso,

preferiblemente de entre 5-10% en peso) o también denominado hidróxido de zirconio sulfatado o promovido con sulfato.

5 Por "temperatura ambiente" se entiende en la presente invención a una temperatura de entre 18°C y 30°C, más preferiblemente de entre 22°C y 28°C y aún más preferiblemente 25°C.

Por "presión atmosférica" se entiende en la presente invención una presión de aproximadamente 1 atmósfera.

10

La presente invención proporciona en un aspecto un catalizador bimetálico de platino y paladio soportado sobre óxido de zirconio sulfatado, en adelante catalizador de la invención, que permite la hidrodechloración de clorometanos en efluentes gaseosos con una elevada selectividad a productos no clorados, y elevada estabilidad con el tiempo de operación, preferiblemente el catalizador de la invención posee cargas de ambos metales menor al 5 % en peso con respecto al soporte, más preferiblemente con cargas menor al 3% y más preferiblemente de entre 0,1%-1%.

15

20

En una realización preferida, el catalizador de la invención comprende una relación atómica Pt:Pd de entre 1:3 a 3:1, y más preferiblemente la relación atómica Pt:Pd es de 1:3.

25

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los precursores y de dichos catalizadores, es decir, de la preparación y la activación de los catalizadores de la invención, en adelante procedimiento de la invención.

30

El procedimiento de la invención para la obtención del mencionado catalizador comprende una primera etapa, (a), la activación del precursor del soporte, preferiblemente es un hidróxido de zirconio sulfatado. Esta activación conlleva estabilizar la estructura cristalina de la zirconia y activar

la superficie, eliminando impurezas y generando acidez superficial y centros de anclaje de los precursores metálicos. En una realización preferida el precursor, hidróxido de zirconio sulfatado, que está en forma de polvo, se prensa a una presión de entre 4×10^8 y 8×10^8 Pa, y se muele a un tamaño de entre 20 a 100 mesh, más preferiblemente 35-80 mesh. Este precursor del soporte se somete a una primera calcinación a una temperatura en el rango de entre 500 y 700 °C, preferentemente a unos 600 °C, procedimiento necesario para generar una adecuada porosidad, cantidad de sitios ácidos de fuerza media, lograr la estructura cristalina activa y eliminar impurezas del soporte.

Después de la etapa (a), es decir, de la estabilización del soporte y mediante un procedimiento físico adecuado conocido por cualquier experto en la materia, se determina el volumen de poro más el espacio intersticial del sólido en la partícula. En una realización particular de la presente invención, este volumen fue determinado midiendo la cantidad de agua destilada absorbida por un gramo de muestra seca hasta lograr un estado de humedad incipiente sobre el material. De esta manera se puede determinar la cantidad de disolución metálica que se deberá utilizar en las siguientes etapas para obtener la cantidad final de metal deseada en el catalizador.

La etapa (b) del procedimiento de la invención consiste en la incorporación y anclaje de los metales sobre el soporte sólido activado. Para ello se preparan soluciones acuosas de una sal de platino y de paladio.

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

Como sales de paladio se entiende cualquier sal inorgánica de paladio tal como por ejemplo, pero sin limitarse, cloruro de paladio o acetato de paladio. No obstante, en una realización preferida de la presente invención, la sal de paladio es el cloruro de paladio.

5

En el caso de las sales de paladio y platino, la cantidad que se adiciona a la solución acuosa es la necesaria para obtener una cantidad final de Pt y Pd sobre el catalizador preferiblemente menor al 5% en peso en el soporte, más preferiblemente menor al 3% y más preferiblemente de entre 0,1 y 1% en peso en el soporte y teniendo en cuenta la relación atómica Pt:Pd preferida anteriormente descrita. Los metales se depositan sólo en la superficie del soporte, entendiéndose como tal, no solo la superficie externa de las partículas del óxido de zirconio promovido con sulfato sino también en los poros.

10

La etapa (c) del procedimiento de la invención supone someter el producto obtenido tras la impregnación del óxido de zirconio con la solución acuosa de las sales de ambos metales, a un proceso de secado mediante cualquier procedimiento conocido por un experto en la materia, seguido de un segundo proceso de calcinación en aire, etapa (d) del proceso.

15

En una realización preferida, la etapa de secado se efectúa realizando inicialmente un secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 10 y 20 h, preferentemente entre 15 y 17 h, y posterior calentamiento hasta aproximadamente 100 °C con una rampa de temperatura comprendida entre 0,2 y 0,5 °C.min⁻¹, manteniendo dicha temperatura durante al menos 120 min. En una realización preferida, la rampa de temperatura aplicada está comprendida entre 0,25 y 0,42 °C.min⁻¹.

20

El proceso de calcinación de la etapa (d) se realizó preferiblemente con una rampa de temperatura comprendida entre 0,2 y 0,5 °C.min⁻¹, hasta alcanzar

25

30

una temperatura entre 400 y 550 °C, manteniendo dicha temperatura durante un periodo comprendido entre 60 y 300 min.

5 En una realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (b) en primera instancia se prepara una solución acuosa de una sal de platino.

10 La cantidad de sal de platino que se adiciona a la solución acuosa es la necesaria para obtener cantidades finales de ambos metales en el catalizador final preferiblemente menores al 5%, más preferiblemente menores al 3%, y aún más preferiblemente entre 0,1 y 1% en peso en el soporte y teniendo en cuenta la relación atómica Pt:Pd preferida anteriormente descrita . Esta sal se disuelve en un volumen de agua equivalente al volumen de poros más el espacio intersticial del sólido en la partícula determinado anteriormente, posterior a la etapa (a), tal y como se ha descrito anteriormente.

15 A continuación se procede a la impregnación del óxido de zirconio promovido con sulfato obtenido en la etapa (a) con la solución acuosa obtenida previamente de una sal de Pt. Preferiblemente la impregnación se realiza mediante el método de impregnación húmeda incipiente.

25 Posterior a la impregnación anterior se procede al secado (etapa (c)) y calcinado (etapa (d)) del producto obtenido y en la siguiente etapa se prepara una solución acuosa de una sal de paladio. En el caso de la sal de paladio, la cantidad que se adiciona a la solución acuosa es la necesaria para obtener una cantidad final de ambos metales en el catalizador final preferiblemente menores al 5%, más preferiblemente menores al 3%, y aún más preferiblemente entre 0,1 y 1% en peso en el soporte y teniendo en cuenta la relación atómica Pt:Pd preferida anteriormente descrita.

30 Nuevamente esta sal se disuelve en un volumen de agua equivalente al

volumen de poros más el espacio intersticial del sólido en la partícula determinado previamente, como se ha descrito anteriormente.

5 Posteriormente, se repiten las etapas (b), (c) y (d) de nuevo, es decir, una realización preferida del procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

- a. activar el precursor del soporte mediante calcinación para su estabilización térmica, textural y eliminación de impurezas.
- 10 b. impregnar el óxido de zirconio promovido con sulfato y tratado en a) con la solución acuosa de una sal de platino;
- c. someter el producto obtenido en la etapa (b) a un proceso de secado;
- d. posterior calcinación del producto secado en (c);
- b'. impregnar el producto obtenido en la etapa (d) con una solución acuosa de paladio;
- 15 c'. someter el producto obtenido en la etapa (b') a un proceso de secado;
- y
- d'. calcinación del producto secado en (c').

20 La etapa (b') del procedimiento de la invención consiste en la impregnación del producto obtenido en la etapa (d) con la solución acuosa de paladio. De nuevo, cualquier técnica de impregnación conocida por un experto en la materia puede ser empleada, no obstante, en una realización preferida la impregnación se realiza mediante el método de impregnación húmeda incipiente.

25

La etapa (c') del procedimiento de la invención supone someter el producto obtenido tras la impregnación con la solución acuosa de la sal de paladio, a un proceso de secado mediante cualquier procedimiento conocido por un experto en la materia, seguido de un proceso de calcinación en aire, etapa

30 (d').

En una realización preferida, cualquiera de las etapas de secado se efectúa realizando inicialmente un secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 10 y 20 h, preferentemente entre 15 y 17 h, y posterior calentamiento hasta aproximadamente 100 °C con una rampa de temperatura comprendida entre 0,2 y 0,5 °C.min⁻¹, manteniendo dicha temperatura durante al menos 120 min. En una realización preferente, la rampa de temperatura aplicada está comprendida entre 0,25 y 0,42 °C.min⁻¹.

En otra realización preferida, cualquiera de las etapas de calcinación ((d) o (d')), se realizaron preferentemente con una rampa de temperatura comprendida entre 0,2 y 0,5 °C.min⁻¹, hasta alcanzar una temperatura entre 400 y 550 °C, manteniendo dicha temperatura durante un periodo comprendido entre 60 y 300 min.

Una vez que el catalizador ha sido sometido al proceso de calcinación se obtiene un precursor del mismo y posteriormente se somete a un proceso de activación con H₂. La transformación del precursor se realiza mediante la reducción conjunta de los óxidos de Pt y Pd depositados sobre la zirconia, dicha activación del catalizador se realiza mediante alimentación con hidrógeno como gas reductor calentando desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 250 y 450 °C, más preferiblemente manteniendo dicha temperatura durante al menos dos horas. En una realización más preferida, 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 °C.min⁻¹, preferentemente a una velocidad de unos 10 °C.min⁻¹.

En una realización aún más preferida esta etapa de transformación o activación del catalizador se realiza *in situ* a la reacción de hidrodechloración de clorometanos y previamente a la misma.

El catalizador bimetálico obtenido según el procedimiento de la invención permite una eficaz hidrodecloración de clorometanos contenidos en efluentes gaseosos en un amplio rango de concentraciones, con una elevada conversión y selectividad a productos no clorados, en una sola etapa de reacción, siendo además altamente estable durante más de 80 h sin que se observaran signos de desactivación. Los ensayos realizados han demostrado conversiones totales de diclorometano a una temperatura de reacción de 300 °C, siendo este un resultado notable teniendo en cuenta su conocida baja reactividad, y selectividades a metano superiores al 90 % y prácticamente nulas a monoclorometano sin variaciones significativas con el tiempo de operación. En consecuencia, un aspecto adicional de la presente invención se refiere al catalizador obtenible por el procedimiento de la invención y además el uso del mencionado catalizador para la hidrodecloración de clorometanos.

15

Además, en la presente invención se han ensayado catalizadores monometálicos de Pt o Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado, y aunque se ha demostrado que estos catalizadores son menos estables a largo plazo que los bimetálicos son también útiles en reacciones de hidrodecloración de clorometanos dando unas muy buenas conversiones y selectividad a metano.

20

Por tanto, otro aspecto de la invención se refiere al uso un catalizador monometálico Pt o Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado o bimetálico de Pt y Pd soportado en óxido de zirconio sulfatado descrito anteriormente, para la hidrodecloración de clorometanos, es decir, de una corriente que comprenda al menos un clorometano o mezclas de los mismos.

25

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 monometálico Pt o Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado o bimetálico

30

de Pt y Pd soportado en óxido de zirconio sulfatado descrito anteriormente, en presencia de hidrógeno.

5 Los catalizadores monometálicos de Pt o Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado descritos en la presente invención, preferiblemente tienen una carga de metal menor al 5 % en peso con respecto al soporte, más preferiblemente con cargas menor al 3% y más preferiblemente de entre 0,1%-1%. Además, el soporte de estos catalizadores tiene las mismas características que el descrito para los catalizadores bimetálicos. Estos
10 catalizadores monometálicos se pueden preparar mediante el mismo procedimiento descrito en la presente invención para los bimetálicos.

Como corriente gaseosa que comprende los clorometanos se puede considerar tanto los residuos líquidos mediante su vaporización previa como
15 efluentes gaseosos residuales. En este segundo caso, si la composición de los mismos no permite su aplicación directa por contener oxígeno, el tratamiento se puede combinar con una concentración previa de los contaminantes mediante adsorción en carbón activo. Esta corriente de clorometanos puede comprender desde un clorometano hasta cualquiera de
20 sus mezclas.

Este procedimiento de hidrodecloración consiste en la hidrogenólisis de los enlaces carbono-cloro de los compuestos organoclorados presentes en los efluentes gaseosos para dar lugar a la formación del correspondiente
25 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 o los catalizadores monometálicos permiten hidrodeclorar tanto cloroformo como diclorometano, obteniéndose mayoritariamente como compuesto libre de cloro el metano.

30 Una de las ventajas adicionales del empleo del catalizador de la invención o de los catalizadores monometálicos en estos procedimientos es la

posibilidad de aplicarlo para el tratamiento de corrientes gaseosas con bajas concentraciones de clorometanos. Así, en una realización preferida de la invención, la concentración de clorometanos en la corriente gaseosa es de 1000 ppm_v o superior. En una realización más preferida la concentración de clorometanos está comprendida entre 1000 y 10000 ppm_v.

En una realización preferida, 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.

En otra realización particular, el procedimiento de hidrodecloración se realiza a una temperatura comprendida entre 150 y 300 °C.

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

En otra realización particular, el procedimiento de hidrodecloración se realiza a un tiempo espacial comprendido entre 0,16 y 1,7 kg·h·mol⁻¹.

Los clorometanos y el hidrógeno que no han reaccionado se pueden recircular al reactor (zona de reacción) 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.

En una realización más preferida, 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 calcina alimentando aire calentando desde temperatura ambiente hasta

una temperatura comprendida entre 400 y 550 °C con una velocidad de calentamiento comprendida entre 5 y 15 °C.min⁻¹ (etapa (d) del procedimiento de la invención). Posteriormente, el catalizador se activa alimentando H₂ como gas reductor (puro o diluido en N₂) y calentando desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 150 y 450 °C, con una velocidad de calentamiento comprendida entre 5 y 15 °C.min⁻¹. A continuación, 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. Si los gases a tratar contienen oxígeno, se puede incluir una etapa previa de concentración de contaminantes clorados como es la adsorción en carbón activo y su posterior desorción con gas inerte, preferiblemente con nitrógeno.

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.

Ejemplos

25 Ejemplo 1. Preparación del catalizador SZ Pt-Pd (1:1).

Se preparó un catalizador bimetalico de Pt y Pd soportado en óxido de zirconio promovido con sulfato (SZ Pt-Pd (1:1)), para el ajuste de sus propiedades superácidas, porosidad y estructura cristalina. La cantidad total de metal soportado fue de 0,5 g por cada 100 g de catalizador final activado. En esta preparación particular se utilizó la misma relación atómica Pt:Pd. Se utilizó un soporte comercial en polvo suministrado por MEL Chemical de hidróxido de zirconio promovido con sulfato (contenido de S del 7.6 %; N^o

CAT XZO1249/01). Este material fue prensado ($6 \cdot 10^8$ Pa), molido a tamaño 35-80 mesh y posteriormente calcinado para su activación. La calcinación se realizó a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta $180 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que se mantiene durante 2 h, procedimiento que completa la deshidratación del material, y luego calentado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura óptima necesaria para generar una cantidad adecuada de sitios ácidos de fuerza media y una estructura cristalina tetragonal, a una velocidad de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La temperatura de calcinación se mantuvo 3 h y luego se enfrió hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$, antes de su descarga a un desecador cerrado, exento de humedad, en el que continúa enfriándose hasta temperatura ambiente. El soporte conservado en el desecador es trasvasado a un matraz y seguidamente se impregnó a humedad incipiente, con soluciones acuosas de ácido cloroplatínico hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; MW= 409,81 g sal.mol⁻¹ en base seca) y cloruro de paladio (Cl_2Pd ; MW=177,33 g sal.mol⁻¹ en base seca), ambos reactivos suministrados por Sigma-Aldrich, de 99,999% de pureza. Para ello se preparó una solución acuosa que contiene 16,66 μmoles de sal de Pt en base seca por cada gramo de catalizador que vaya a ser preparado. El material fue inicialmente impregnado con la solución de platino, estabilizado 24 h a temperatura ambiente y luego secado en estufa, calcinado en aire (1h, $500 \text{ }^\circ\text{C}$) para eliminar el agua y descomponer el precursor clorado. Posteriormente fue impregnado con la solución de paladio que contiene 16,45 μmoles de sal de Pd por cada gramo de catalizador a producir. El sólido húmedo se estabilizó 24 h a temperatura ambiente y luego fue secado en estufa, calcinado en aire (1h, $500 \text{ }^\circ\text{C}$) para eliminar el agua y descomponer el precursor clorado. Finalmente se redujo en H_2 (1h, $300 \text{ }^\circ\text{C}$) para obtener la función metálica activa.

Ejemplo 2. Hidrodecloración de diclorometano a baja concentración.

Se realizaron experimentos de hidrodecloración de diclorometano (DCM), con una concentración de partida de 1000 ppm_v, a presión atmosférica, un tiempo espacial de $0,8 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, una relación molar H_2/DCM de 100 y

temperaturas de reacción entre 150 y 300 °C. El catalizador tiene contenidos de Pt y de Pd del 0,325 % y 0,175 % en peso respectivamente, y fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

- 5 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.
- 10 El catalizador se calcinó y activó "in situ". La calcinación se realizó usando una corriente de aire calentando hasta 450 °C y manteniendo esta temperatura durante 1 h. Posteriormente se realizó la activación mediante una corriente de H₂ puro, enfriando hasta 300 °C, 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. Los resultados de conversión de DCM y selectividad a metano, monoclorometano (MCM) y a hidrocarburos no clorados a las diferentes temperaturas de reacción se muestran en la Tabla I.
- 15
- 20

25 TABLA I

Temperatura (°C)	Conversión (%)	SCH₄ (%)	SMCM (%)	SCH no clorados (%)
150	9,9	66,9	27,9	72,1
175	13,7	66,7	30,1	69,7
200	31,1	75,0	24,4	75,7
225	57,2	80,9	18,1	81,9

250	80,3	86,4	11,5	88,5
275	97,2	80,0	8,8	91,2
300	100,0	90,2	0,0	100,0

Como se puede observar, se produce un aumento importante de la conversión al aumentar la temperatura, pudiéndose alcanzar conversiones del 100% a 300 °C, que pueden considerarse muy notables, 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 65% y que a 300 °C superan el 90 %. Se observa una disminución de la selectividad a monoclorometano al aumentar la temperatura de reacción, llegando a ser nula a 300 °C. La selectividad a otros hidrocarburos no clorados se mantiene alta a todas las temperaturas de reacción estudiadas.

Ejemplo 3. Análisis de la estabilidad del catalizador SZ Pt-Pd (1:1) en las condiciones de reacción. Efecto del tiempo de operación en la hidrodechloración de diclorometano.

Se realizó la hidrodechloración de DCM (1000 ppm_v) siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 2, a temperaturas de reacción de 250 °C y 300 °C. El sistema se mantuvo en operación de forma continua durante 80 horas.

La Figura 1 muestra la conversión de diclorometano a lo largo del tiempo de operación a 250 °C y 300 °C.

Como se puede observar, se obtiene una elevada conversión, con valores cercanos al 80 % y al 100 % para temperaturas de 250 °C y 300 °C respectivamente. Los catalizadores presentan además una gran estabilidad durante el tiempo de duración de los ensayos. A 250 °C se observa un ligero descenso de la actividad en las primeras horas pero posteriormente la conversión se mantiene estable e incluso aumenta ligeramente con el tiempo de operación. El catalizador proporciona una alta selectividad a productos no clorados, fundamentalmente metano, alcanzándose a 300 °C una

selectividad a productos clorados (MCM) menores del 1 %. No se observan variaciones significativas en los valores de selectividad con el tiempo de operación. En el caso de la reacción a 300 °C el catalizador consiguió conversiones del 100% de DCM durante todo el periodo de operación con selectividades a productos clorados (MCM) menores del 1 %.

Ejemplo 4. Hidrodecloración de diclorometano a alta concentración.

Se realizaron experimentos de hidrodecloración de diclorometano (DCM), con una concentración de partida de 10000 ppm_v, a presión atmosférica, un tiempo espacial de 0,16 kg·h·mol⁻¹, una relación molar H₂/DCM de 100 y temperaturas de reacción entre 150 y 250 °C. El catalizador tiene contenidos de Pt y de Pd del 0,325 % y 0,175 % en peso respectivamente, y fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

La reacción se llevo a cabo siguiendo el procedimiento detallado en el ejemplo 2. Los resultados de conversión de DCM y selectividad a metano y monoclorometano (MCM) (no se detecto ningún otro producto de reacción) a las diferentes temperaturas de reacción se muestran en la Tabla II.

TABLA II

Temperatura (°C)	Conversión (%)	SCH ₄ (%)	SMCM (%)
150	6,6	54,8	45,2
175	9,2	54,8	45,2
200	20,6	57,5	42,5
225	32,5	62,2	37,8
250	45,0	69,7	30,3

Como se puede observar, se produce un aumento importante de la conversión al aumentar la temperatura, pudiéndose alcanzar conversiones superiores al 45 %, a pesar de la elevada concentración de DCM y el bajo valor del tiempo espacial. En todos los casos se obtiene metano como

producto mayoritario, con selectividades siempre por encima del 54 %. Se observa una disminución de la selectividad a monoclorometano al aumentar la temperatura de reacción, llegando a valores cercanos al 30 % a 250 °C.

5 Ejemplo 5. Hidrodecloración de cloroformo a diferentes temperaturas.

Se evaluó el comportamiento del catalizador del ejemplo 2 en la hidrodecloración de cloroformo (TCM) con una concentración inicial de 1000 ppm_v, un tiempo espacial de 0,8 kg·h·mol⁻¹, relación molar H₂/TCM = 100 a diferentes temperaturas según se recoge en la Tabla III.

10

TABLA III

T (°C)	X (%)	SCH₄ (%)	SDCM (%)	SMCM (%)	SCH no clorados (%)
150	99,5	81,2	4,0	1,8	94,1
175	99,7	81,7	3,3	1,5	95,2
200	100,0	81,7	2,1	1,2	96,6
225	100,0	79,6	1,9	1,0	97,1
250	100,0	85,1	1,1	1,0	97,9

15

Como se puede observar la conversión es casi total desde la temperatura de reacción más baja (150 °C). Se obtuvieron elevados valores de selectividad a metano y valores muy bajos de selectividad a productos clorados (diclorometano y monoclorometano) que además disminuían al aumentar la temperatura de reacción.

20

Ejemplo 6. Hidrodecloración de diclorometano sobre catalizadores con diferentes contenidos de Pd y Pt.

Se realizaron experimentos de hidrodecloración de diclorometano (DCM), con una concentración de partida de 1000 ppm_v, a presión atmosférica, un tiempo espacial de 0,8 kg·h·mol⁻¹, una relación molar H₂/DCM de 100 y

temperaturas de reacción entre 150 y 250 °C. Se usaron catalizadores monometálicos de Pt y de Pd del 0,5 % en peso y bimetalicos con el mismo contenido total de metal (0,5 % en peso) y diferentes proporciones atómicas de Pt:Pd (3:1, 1:1 y 1:3). En la tabla IV se resumen los contenidos de los catalizadores ensayados, tanto en peso como en número de átomos-gramo. Los catalizadores se prepararon siguiendo procedimientos análogos al descrito en el ejemplo 1.

TABLA IV

Catalizador	Metal /100 g catalizador				Pt:Pd
	Pt [g]	Pt[at.g]	Pd [g]	Pd[at.g]	
SZ Pt	0,500	2,563	0,000	0,000	
SZ Pt-Pd (3:1)	0,425	2,178	0,075	0,705	3
SZ Pt-Pd (1:1)	0,325	1,666	0,175	1,645	1
SZ Pt-Pd (1:3)	0,192	0,984	0,308	2,895	0,333
SZ Pd	0,000	0,000	0,500	4,699	

10

Las reacciones se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento detallado en el ejemplo 2. Los resultados de conversión de DCM para los diferentes catalizadores y a las diferentes temperaturas de reacción se muestran en la Tabla V.

15

TABLA V

T (°C)	Conversión (%)				
	SZ Pt	SZ Pt-Pd (3:1)	SZ Pt-Pd (1:1)	SZ Pt-Pd (1:3)	SZ Pd
150	6,4	5,5	9,9	8,1	8,3
175	12,7	11,3	13,7	15,9	17,3
200	31,8	22,3	31,3	35,1	39,2
225	66,4	39,2	57,2	62,7	65,1
250	91,3	55,4	80,3	86,0	82,3

Para todos los catalizadores se produce un aumento importante de la conversión al aumentar la temperatura, pudiéndose alcanzar conversiones superiores al 90% a una temperatura de reacción de 250 °C. En todos los casos se obtienen elevadas selectividades a compuestos no clorados alcanzando valores superiores al 90 %. Se observa una disminución de la selectividad a monoclorometano al aumentar la temperatura de reacción. La selectividad a metano se mantiene en todos los casos por encima del 60 %. Los valores de conversión y selectividad obtenidos con los diferentes catalizadores son relativamente semejantes, únicamente, el catalizador SZ Pt-Pd (3:1) muestra valores de conversión de DCM menores al del resto de catalizadores. La principal diferencia se encuentra en la estabilidad de los catalizadores siendo los bimetálicos mucho más estables que los monometálicos según se muestra en la figura 2. El monometálico de Pt es el que sufre una desactivación más acusada.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador bimetálico de platino y paladio y soportado sobre óxido de zirconio sulfatado.
5
2. El catalizador según la reivindicación 1, donde las cargas de ambos metales es menor al 5 % en peso con respecto al soporte.
3. El catalizador según la reivindicación 2, donde las cargas de ambos metales es de entre el 0,1% y 1 % en peso con respecto al soporte.
10
4. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación atómica Pt:Pd es de entre 1:3 a 3:1.
5. El catalizador según la reivindicación 4, donde la relación atómica Pt:Pd es de 1:3.
15
6. El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el soporte tiene un contenido de azufre superior al 5% en peso con respecto al soporte final.
20
7. Un procedimiento para la preparación de precursores de catalizadores bimetálicos de platino y paladio soportados en óxido de zirconio sulfatado que comprende las siguientes etapas:
25
 - a. activar y estabilizar térmicamente un precursor del soporte en atmósfera oxidante entre 500 y 700 °C;
 - b. impregnar el soporte activado en el paso (a) con una solución acuosa de al menos una sal de ambos metales;
 - c. secar el producto obtenido en la etapa (b); en aire entre temperatura ambiente y 100 °C.
30
 - d. calcinar el producto obtenido en la etapa (c); en aire a una temperatura de entre 400 y 550 °C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el precursor del soporte es hidróxido de zirconio sulfatado.
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde en la etapa (b) se impregna el soporte primero con una sal de platino.
10. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde posterior a la etapa (d) se impregna el soporte con una sal de paladio, repitiendo posteriormente las etapas (b), (c) y (d).
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde la proporción de los metales en el catalizador es menor al 5 % en peso con respecto al peso total del catalizador tras la etapa (c) de secado.
- 15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, donde la sal de platino es el ácido hexacloroplatínico.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, donde la sal de paladio es el cloruro de paladio.
- 20 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, donde el secado de la etapa (c) comprende los siguientes pasos:
- 25 a. secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 20 y 48 horas; y
- 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.
- 30 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la calcinación de la etapa (d) se lleva a cabo en aire, calentando desde

temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 400 y 550°C, manteniendo dicha temperatura durante al menos 2 horas.

- 5 16. Procedimiento para la preparación de un catalizador bimetálico de platino y paladio soportado en óxido de zirconio sulfatado que comprende las etapas (a) a (c) del procedimiento descrito según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15 y que además comprende la activación del catalizador con una corriente de hidrógeno.
- 10 17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde la activación se lleva a cabo a una temperatura de entre 250 y 450°C.
- 15 18. Procedimiento según la reivindicación anterior, 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°C.min⁻¹.
- 20 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, donde la temperatura de activación se mantiene al menos 2 horas.
- 25 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde la corriente de hidrógeno contiene nitrógeno.
- 30 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, donde el catalizador se activa *in situ* y previamente a la reacción de hidrodechloración de clorometanos.
22. Catalizador obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 21.
23. Uso de un catalizador monometálico Pt o Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado o bimetálico de Pt y Pd soportado en óxido de zirconio

sulfatado descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o 22, para la hidrodecloración de clorometanos.

- 5 24. Procedimiento para la hidrodecloración de clorometanos que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que comprende los clorometanos con un catalizador en presencia de hidrógeno, donde el catalizador es monometálico Pt o Pd soportados en óxido de zirconio sulfatado o bimetalico de Pt y Pd soportado en óxido de zirconio sulfatado descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o 22.
- 10 25. Procedimiento según reivindicación 24, donde la corriente gaseosa presenta una concentración de clorometanos de 1000 ppmv o superior.
- 15 26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25, donde la corriente gaseosa de clorometanos contiene tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, monoclorometano o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, donde la hidrodecloración se realiza con una relación molar H_2 /clorometano de entre 25 y 200.
- 25 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, donde la hidrodecloración se realiza a una temperatura de entre 150 y 300 °C.
29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, donde la hidrodecloración se realiza a presión atmosférica.
- 30 30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, donde la hidrocloración se realiza a un tiempo espacial de entre 0,16 y 1,7 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$.

31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, donde los clorometanos y el hidrógeno sin reaccionar se recirculan de nuevo a la zona de reacción.
- 5 32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31, donde la reacción de hidrodecloración se realiza en un reactor de lecho fijo.
33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 32, donde la corriente de clorometanos previamente a la reacción de hidrodecloración se trata para la concentración de dichos componentes cuando dicha corriente contiene oxígeno.
- 10
34. Procedimiento según la reivindicación 33, donde la concentración se lleva a cabo mediante la adsorción de los clorometanos con carbón activo y su posterior desorción mediante un gas inerte.
- 15

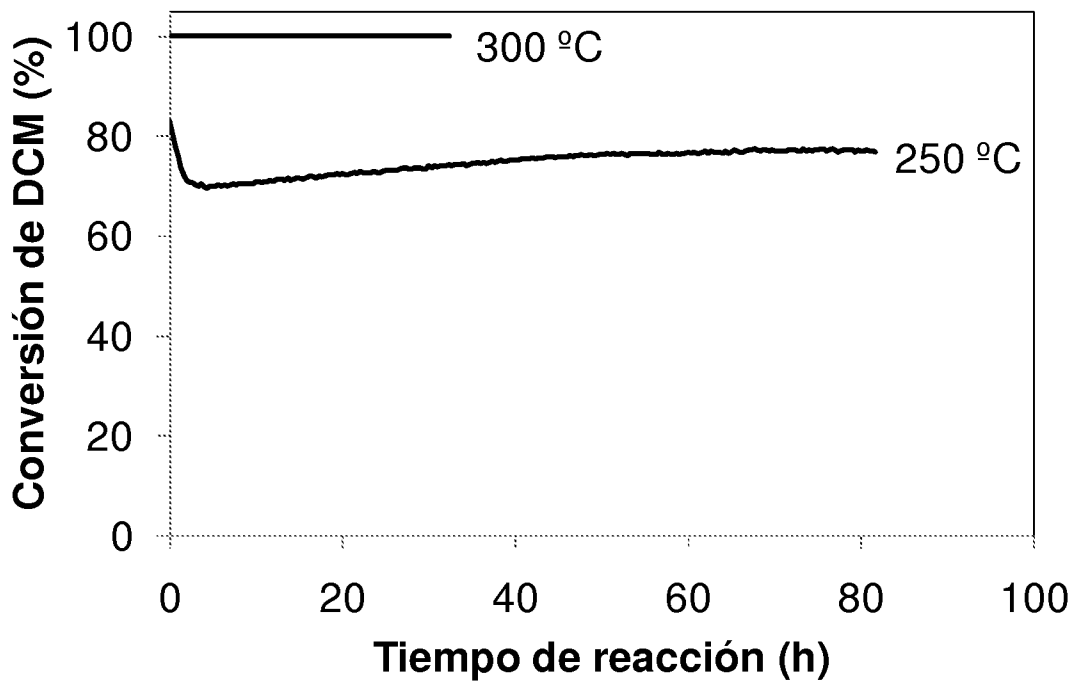


FIGURA 1

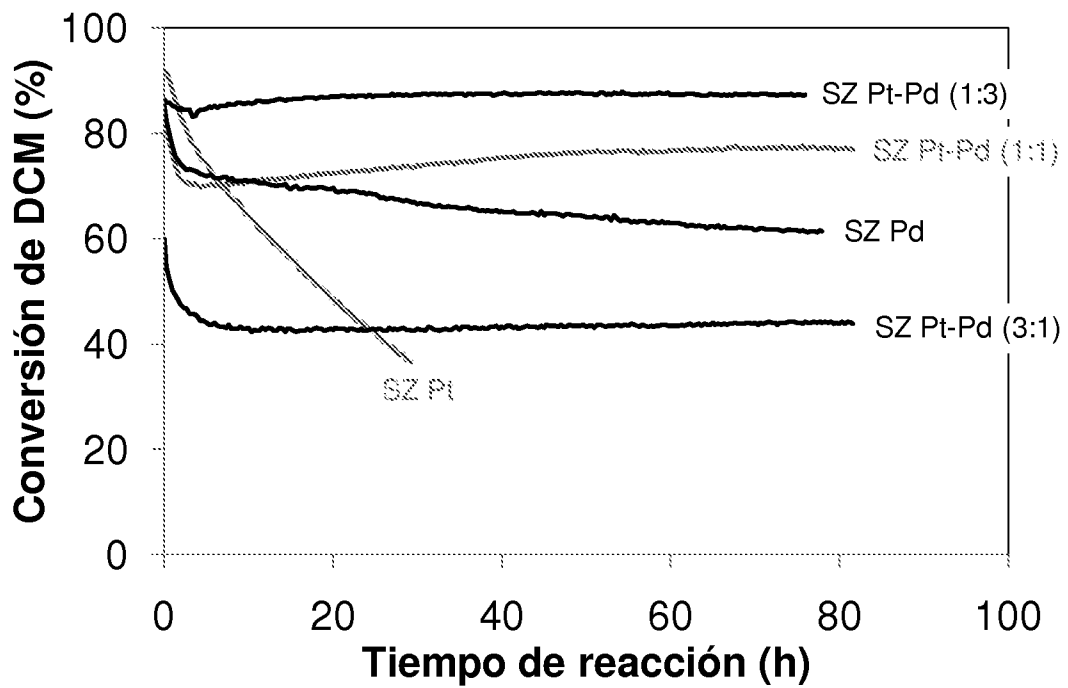


FIGURA 2



21 N.º solicitud: 201131946

22 Fecha de presentación de la solicitud: 30.11.2011

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BELSKAYA O B et al. Investigation of active metal species formation in Pd-promoted sulfated zirconia isomerization catalyst. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 20/10/2010 Vol.387 N° 1-2 Pags. 5 - 12; apartado 2.	1-4,7-13
X	HIROFUMI OHTSUKA "Palladium-platinum-loaded sulfated zirconia: a highly durable catalyst for the reduction of nitrogen oxides by methane in the presence of water vapor and SOx" Applied Catalysis B: Environmental 2000 Vol.24 L73-L76; apartados 2-3.	1-6
X	BERNARDOTTO G et al. "New Pd-Pt and Pd-Au catalysts for an efficient synthesis of H2O2 from H2 and O2 under very mild conditions". APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 01/05/2009 Vol. 358 N°2 Pags. 129 - 135 (apartado 2.2.)	1
A	BAE J W et al. Hydrodechlorination of CCl4 over Pt/gamma-Al2O3 - Effects of reaction pressure and diluent gases on distribution of products and catalyst stability. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 03/09/2001 Vol. 217 N° 1-2 Pags. 79 - 89	

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
08.04.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/42 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

B01D53/02 (2006.01)

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

B01J, B01D

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.04.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 14-34	SI
	Reivindicaciones 1-13	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 14-34	SI
	Reivindicaciones 1-13	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	BELSKAYA O B et al. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, Vol.387 N° 1-2 Pags. 5 – 12.	20.10.2010
D02	HIROFUMI OHTSUKA Applied Catalysis B: Environmental Vol.24 L73-L76.	2000
D03	BERNARDOTTO G et al. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, Vol. 358 N°2 Pags. 129 – 135.	01.05.2009

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

El objeto de la presente invención es un catalizador bimetalico de platino y paladio, su procedimiento de obtención y su uso en la hidrodecloración de clorometanos.

El documento D01 describe dos catalizadores bimetalicos de paladio (0.3% y 1 % en peso respectivamente) y platino (1% en peso) soportado sobre óxido de zirconio sulfatado con un contenido en azufre superior al 5%. Dichos catalizadores se obtienen a partir de un procedimiento que comprende activar y estabilizar térmicamente un precursor del soporte en una atmósfera de aire a 650°C, impregnar el soporte activado con una solución acuosa de al menos una sal de ambos metales, secar el producto obtenido y calcinarlo a una temperatura de 400°C. El soporte es hidróxido de zirconio sulfatado y este se impregna con ácido hexacloroplatinico (apartado 2).

El documento D02 describe un catalizador bimetalico de paladio-platino soportados sobre zirconio sulfatado. La proporción Pt:Pd es de 1:3 (apartados 2, 3)

El documento D03 describe un catalizador bimetalico de paladio y platino soportados sobre zirconio sulfatado (apartado 2.2).

Así por tanto, las características técnicas de las reivindicaciones 1-13 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 14-34 y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de dichos documentos citados divulga un procedimiento de obtención de un catalizador bimetalico paladio-platino soportado sobre zirconio sulfatado en las condiciones experimentales recogidas en las reivindicaciones 14-21, así como tampoco el uso del mismo como catalizador en procedimiento para la hidrodecloración de clorometanos como el recogido en las reivindicaciones 22-34. Además, no serían obvios para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.