

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 730**

21 Número de solicitud: 201130641

51 Int. Cl.:

B01J 23/10 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

20.04.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.11.2012

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

11.03.2013

Fecha de la concesión:

11.06.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

21.06.2013

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
Edificio Germán Bernácer. Ctra. San Vicente del
Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES y
UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO

72 Inventor/es:

BUENO LÓPEZ, Agustín;
DE RIVAS MARTÍN, Beatriz;
LÓPEZ FONSECA, Rubén;
GUTIÉRREZ ORTIZ, José Ignacio ;
GARCÍA GARCÍA, Avelina y
GUILLÉN HURTADO, Noelia

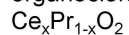
74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **SISTEMA CATALÍTICO PARA LA COMBUSTIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS.**

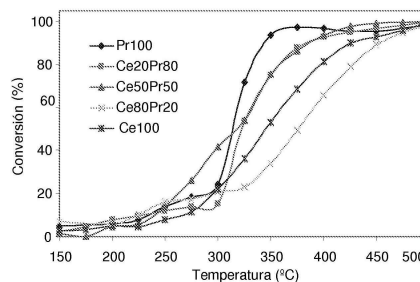
57 Resumen:

La presente invención se refiere a un sistema catalítico para la combustión de compuestos volátiles organoclorados de fórmula:



donde x es mayor o igual que cero y menor o igual que uno.

FIG. 1



ES 2 390 730 B2

DESCRIPCIÓN**SISTEMA CATALÍTICO PARA LA COMBUSTIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES CLORADOS****5 Estado de la técnica**

10 A lo largo de los últimos años la legislación medioambiental ha impuesto límites cada vez más estrictos con respecto a los niveles permitidos de emisiones atmosféricas. En particular, la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) ocasiona un importante impacto medioambiental. Estos contaminantes participan de forma apreciable en numerosos procesos atmosféricos que puede ocasionar efectos dañinos sobre la salud humana. Por ejemplo, es conocido que los COVs están implicados en la destrucción de la capa de ozono y a menudo actúan como gases de efecto invernadero. Además, numerosos COVs tienen efectos tóxicos notables en seres humanos.

15 Los COVs presentan una gran variedad tanto en su naturaleza química (incluyendo compuestos alifáticos, aromáticos, oxigenados y halogenados) como en el tipo de fuente de emisión (gases residuales de plantas químicas, descontaminación de suelos y aguas, procesos de evaporación de disolventes, etc.). De forma específica, los compuestos organoclorados constituyen uno de los grupos de COVs más estables, peligrosos y frecuentemente empleados en la industria.

20 El 1,2-dicloroetano (DCE, $C_2H_4Cl_2$) es probablemente el COV clorado más importante emitido en las corrientes residuales de plantas químicas, ya que se emplea masivamente en la producción de policloruro de vinilo, un material plástico cuya producción mundial únicamente es superada por la de polietileno. Aunque el proceso a escala industrial ha alcanzado su madurez tecnológica, en la corriente de salida aparecen cantidades residuales de este compuesto que deben ser gestionadas adecuadamente. Otros usos menos frecuentes del DCE son como disolvente en la limpieza de prendas textiles, desengrasante de piezas metálicas, dispersante de plásticos y elastómeros y agente químico en formulaciones de pinturas y esmaltes.

El cumplimiento de la legislación relativa a emisiones de COVs exige mejoras significativas en las eficiencias de las tecnologías de depuración. En los últimos años la reducción de los niveles atmosféricos mediante combustión u oxidación catalítica ha adquirido una gran importancia debido a su capacidad de destruir
5 estos compuestos a temperaturas marcadamente inferiores en comparación con la incineración térmica y una consecuente reducción en la formación de contaminantes secundarios como óxidos de nitrógeno. En la práctica, los procesos de oxidación catalítica requieren calentar grandes flujos de gas que contienen una reducida concentración de COV y ponerlo en contacto con un catalizador sólido. Como requisito principal para una adecuada eficacia de la
10 estrategia, el catalizador debe mostrar una elevada actividad intrínseca a la menor temperatura posible.

Los catalizadores utilizados en mayor medida para esta aplicación medioambiental contienen como fase activa metales nobles, que exhiben una alta eficacia de oxidación pero con un coste muy elevado. Además,
15 generalmente, este tipo de catalizadores pierden gradualmente su actividad en presencia de cloro en el medio de reacción. Como alternativa aparecen los catalizadores basados en metales de transición que, aunque son menos activos, son más asequibles económicamente y más estables y duraderos.

Este escenario pone de manifiesto que el diseño de catalizadores con prestaciones óptimas, en términos de actividad y durabilidad, ofrece nuevas
20 posibilidades en el campo de la investigación aplicada. La presente patente centra su interés en el desarrollo y aplicación novedosa de catalizadores de óxidos mixtos de cerio y praseodimio en el control de emisiones de COV clorados.

La patente aborda el tratamiento de corrientes gaseosas que presentan
25 pequeñas concentraciones de DCE, compuestos que se ha seleccionado como modelo debido a su presencia mayoritaria en plantas químicas y a su elevada toxicidad.

Actualmente existen catalizadores cerio-praseodimio para la combustión de compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo, cuando se trata de la oxidación de

un compuesto orgánico volátil clorado, la mayoría de estos catalizadores de oxidación se desactivan en muy poco tiempo al envenenarse con cloro, y dejan de funcionar.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de un catalizador para la combustión de compuestos volátiles organoclorados que no se desactive rápidamente con el tiempo y el uso.

Descripción de la invención

10 La presente invención proporciona un sistema catalítico para la combustión de compuestos volátiles organoclorados que soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un sistema catalítico para la combustión de compuestos volátiles organoclorados de fórmula:

15 $Ce_xPr_{1-x}O_2$

donde x es mayor o igual que cero y menor o igual que uno.

En un aspecto más en particular de la presente invención, x es seleccionado de entre 0, 0,2, 0,5, 0,8 ó 1.

20 En un aspecto más particular, el tamaño de partícula del catalizador de la presente invención está comprendido entre 0,3 y 0,5 mm.

En un aspecto más en particular, la masa de catalizador de la presente invención debe ser superior a 0,85 g para tratar una corriente de 500 cm³/min de un gas con una concentración de 1000 ppm de compuestos organoclorados.

25 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de combustión de compuestos volátiles organoclorados caracterizado porque utiliza un sistema catalítico según se describe en la presente invención.

En un aspecto más en particular de la presente invención, el compuesto volátil es 1,2-dicloroetano.

En un aspecto más en particular, el procedimiento de combustión de la presente invención se realiza a una temperatura comprendida entre 250-500°C.

5 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de un catalizador, según se describe en este documento, para el control de emisiones de compuestos volátiles organoclorados, en un aspecto más en particular, para el control de 1,2-dicloroetano.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso de un catalizador según se describe en la presente invención para el tratamiento de corrientes gaseosas que contienen 1,2-dicloroetano.

10

Descripción de los gráficos

La figura 1 muestra los ensayos de combustión catalítica de 1,2-dicloroetano realizados con los catalizadores frescos (recién preparados) entre 150 y 550°C.

15 La figura 2 muestra los resultados obtenidos en tres ciclos consecutivos de ensayos de combustión catalítica de 1,2-dicloroetano realizados entre 150 y 550°C. (T50% es la temperatura a la que se oxida el 50% del hidrocarburo).

La figura 3 muestra el ensayo catalítico de combustión de 1,2-dicloroetano realizado con el catalizador Ce50Pr50 a 325°C durante 120 horas.

20 La figura 4 representa los difractogramas de rayos X (DRX) de los catalizadores frescos (a) y usados en tres ciclos consecutivos de ensayos de combustión catalítica de 1,2-dicloroetano realizados entre 150 y 550°C (b).

La figura 5 muestra los espectros Raman de los catalizadores frescos (a) y usados en tres ciclos consecutivos de ensayos de combustión catalítica de 1,2-dicloroetano realizados entre 150 y 550°C (b).

25 La figura 6 muestra el análisis mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la cantidad de cloro superficial que contienen los catalizadores tras los ensayos de combustión de 1,2-dicloroetano en función de la cantidad nominal de praseodimio que contiene cada óxido. (Círculos: tras tres ciclos catalíticos calentando desde 150°C hasta 500°C; Cuadrado: tras 120 horas de combustión catalítica a 325°C).

Explicación detallada de la invención

Ejemplo 1: Preparación de los catalizadores

Se prepararon cinco catalizadores con la fórmula general $Ce_xPr_{1-x}O_2$ siendo $x = 1, 0,8, 0,5, 0,2$ y 0 . La nomenclatura usada para hacer alusión a los catalizadores es Ce100, Ce80Pr20, Ce50Pr50, Ce20Pr80 y Pr100, respectivamente.

Los precursores de cerio y/o praseodimio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ de Aldrich, 99% y $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, de Sigma Aldrich, 99,9%) se disolvieron en agua y se precipitaron/co-precipitaron los hidróxidos añadiendo amoníaco hasta conseguir $pH=9$. Los precipitados fueron filtrados, secados y calcinados a $500^\circ C$.

Ejemplo 2: *Ensayos de combustión de 1,2-dicloroetano*

Se realizaron ensayos catalíticos de combustión de 1,2-dicloroetano en un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases con detectores FID, TCD y ECD empleando las siguientes condiciones de reacción:

- Tamaño partículas de catalizador 0,3-0,5 mm
- Temperaturas de reacción entre 150-500 °C
- Caudal de aire: $500 \text{ cm}^3/\text{min}$
- Concentración 1,2-dicloroetano: 1000 ppm
- Masa de catalizador: 0,85 g
- Velocidad espacial: 30000 h^{-1}

La figura 1 muestra las curvas de conversión de 1,2-dicloroetano en función de la temperatura de reacción para los diferentes catalizadores preparados.

Como tendencia general se observó que los catalizadores ricos en praseodimio fueron más activos que los ricos en cerio. Además de la actividad, fue fundamental analizar la estabilidad de cada catalizador, por lo que se realizaron tres ciclos de experimentos consecutivos con cada catalizador similares a los mostrados en la Figura 1.

5 En la Figura 2 se representa la temperatura a la cual cada catalizador alcanzó el 50% de conversión de 1,2-dicloroetano (parámetro T50% (°C)) para cada uno de los ciclos de reacción. La mayoría de los catalizadores se desactivaron en mayor o menor medida durante los experimentos, aumentando el parámetro T50% en ciclos consecutivos. El catalizador de óxido de praseodimio puro (Pr100) fue el que mayor desactivación sufrió, mientras que el óxido mixto con igual cantidad de cerio y praseodimio (Ce50Pr50) no sufrió desactivación. Esta formulación, por lo tanto, (Ce50Pr50), resultó óptima ya que fue una de las más activas, siendo además estable.

10 El mejor catalizador (Ce50Pr50) fue seleccionado para realizar un ensayo catalítico de combustión de 1,2-dicloroetano a 325°C durante un tiempo muy prolongado, con el fin de analizar en profundidad la estabilidad con el tiempo. En la Figura 3 se observa que la actividad del catalizador se mantenía constante durante las 120 horas que se prolongó el experimento, confirmando su gran estabilidad en condiciones de reacción.

15 Ejemplo 3: Caracterización de los catalizadores frescos y usados.

En la Figura 4 se presentan los difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos (Figura 4a) y usados en tres ciclos consecutivos de ensayos de combustión catalítica de 1,2-dicloroetano (Figura 4b) realizados entre 150 y 550°C.

20 Todos los catalizadores frescos (Figura 4a), independientemente de su composición, mostraron un patrón de difracción característico de una estructura tipo fluorita. Tras los ensayos catalíticos (Figura 4b), los catalizadores con contenidos de cerio entre 50 y 100% (Ce50Pr50, Ce80Pr50 y Ce100) seguían mostrando el patrón de difracción característico de la fluorita, mientras que los catalizadores con alto contenido en praseodimio (Pr100 y Ce20Pr80) mostraron un patrón de difracción atribuible al compuesto PrOCl. Esto indicó que estos catalizadores incorporan Cl a su estructura durante los ensayos catalíticos, explicando la severa desactivación que experimentaron. Es interesante resaltar que el catalizador Pr100, que fue el que sufrió la mayor desactivación, fue también el que mostró los picos de difracción de PrOCl mejor definidos.

Estas conclusiones se corroboraron mediante el análisis de los catalizadores frescos y usados mediante espectroscopía Raman (Figuras 5a y b, respectivamente).

5 La mayoría de los catalizadores frescos (Figura 5a) muestran en el espectro Raman la banda característica de la estructura tipo fluorita de la ceria en torno a 465 cm^{-1} . Esta banda se desplaza progresivamente al incorporar Pr al óxido mixto, lo que es una evidencia de que se está incorporando praseodimio dentro de la estructura cristalina de la ceria. Los espectros Raman de los catalizadores con contenidos de cerio entre 50 y 100% (Ce50Pr50, Ce80Pr50 y Ce100) obtenidos tras los ensayos catalíticos (Figura 5b) siguen mostrando la banda
10 característica de la fluorita. Sin embargo, los catalizadores con alto contenido en praseodimio (Pr100 y Ce20Pr80) sufren una transformación de fase, tal y como también se observó mediante DRX, que se pone en evidencia en su espectro Raman, típico de un compuesto del tipo LnOCl (siendo Ln un lantánido), que suelen mostrar estructura tetragonal.

15 Los catalizadores usados en los diferentes ensayos catalíticos fueron también caracterizados mediante XPS, y en la Figura 6 se muestra el grado de cloración superficial que sufren.

El grado de cloración superficial dependió de la composición del óxido. Las muestras con mucho praseodimio (Pr100 y Ce20Pr80) sufrieron los mayores
20 grados de cloración, alcanzando relaciones atómicas superficiales Cl/(Ce+Pr) en torno a 1. Este valor fue consistente con la formación de PrOCl, confirmando las conclusiones alcanzadas mediante DRX y espectroscopía Raman. Por el contrario, las muestras ricas en cerio (Ce100, Ce80Pr20 y Ce50Pr50) sufrieron menos cloración, alcanzándose un mínimo para la muestra que presentó el mejor comportamiento catalítico (Ce50Pr50). Este grado de cloración que sufrió
25 el catalizador Ce50Pr50 tras tres ciclos catalíticos entre 150 y 500°C no aumentó adicionalmente mucho más tras 120 horas de reacción a 325°C.

Comparando los resultados obtenidos mediante XPS con lo observado mediante DRX y espectroscopía Raman concluimos que las muestras ricas en cerio sólo

sufrieron cloración a nivel superficial, mientras que en las muestras ricas en praseodimio se produjo una cloración tanto superficial como másica.

Los resultados confirmaron que los catalizadores preparados consistentes en óxidos mixtos Ce-Pr tenían una alta actividad para acelerar la combustión de compuestos orgánicos volátiles clorados.

La estabilidad de los catalizadores durante dicha combustión dependió considerablemente de la composición del óxido mixto. Algunos de los óxidos preparados, especialmente los más ricos en praseodimio sufrieron una fuerte desactivación debido al envenenamiento químico por cloro.

10

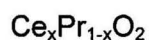
15

20

25

REIVINDICACIONES

1. Sistema catalítico para la combustión de compuestos volátiles organoclorados de fórmula:



- 5 donde x es mayor o igual que cero y menor o igual que uno, caracterizado porque el tamaño de partícula del catalizador está comprendido entre 0,3-0,5 mm.
2. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la masa del catalizador debe ser superior a 0,85 g.
- 10 3. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto volátil organoclorado es el 1,2-dicloroetano.
4. Procedimiento de combustión de compuestos volátiles organoclorados caracterizado porque utiliza un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
- 15 5. Procedimiento de combustión según la reivindicación 4, donde el compuesto volátil es 1,2-dicloroetano.
6. Procedimiento de combustión según cualquiera de las reivindicaciones 4-5, caracterizado por que se realiza a una temperatura comprendida entre 250-500°C.
- 20 7. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 para el control de emisiones de compuestos volátiles organoclorados.
8. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 para el tratamiento de corrientes gaseosas que contienen 1,2-dicloroetano.

FIG. 1

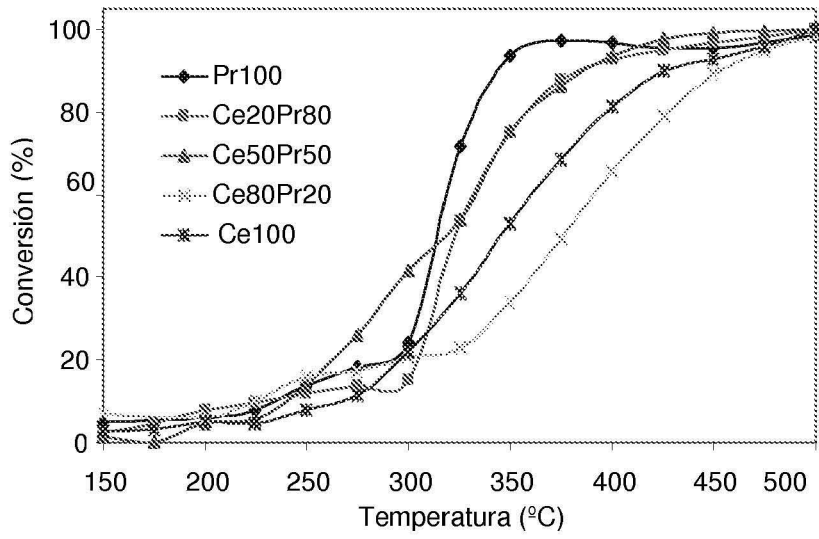


FIG.2

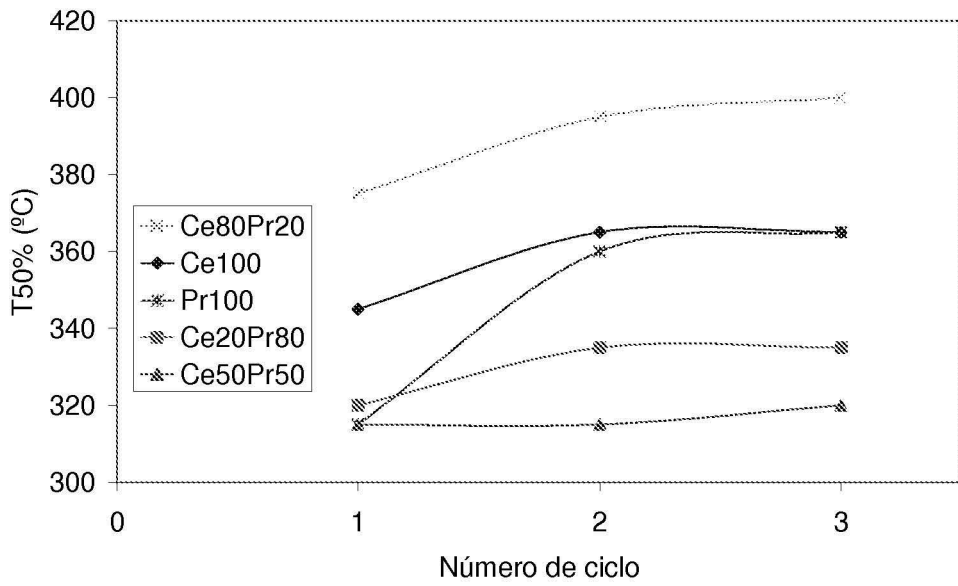


FIG.3

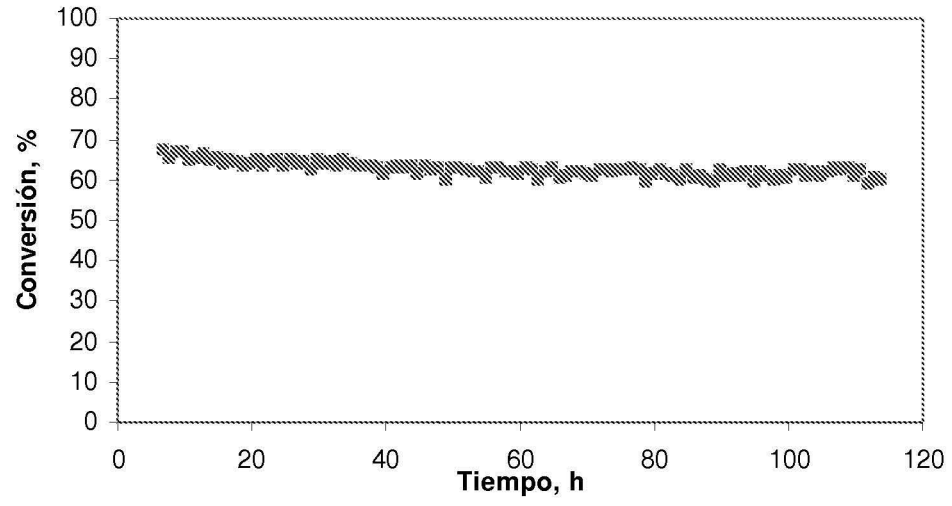


FIG.4

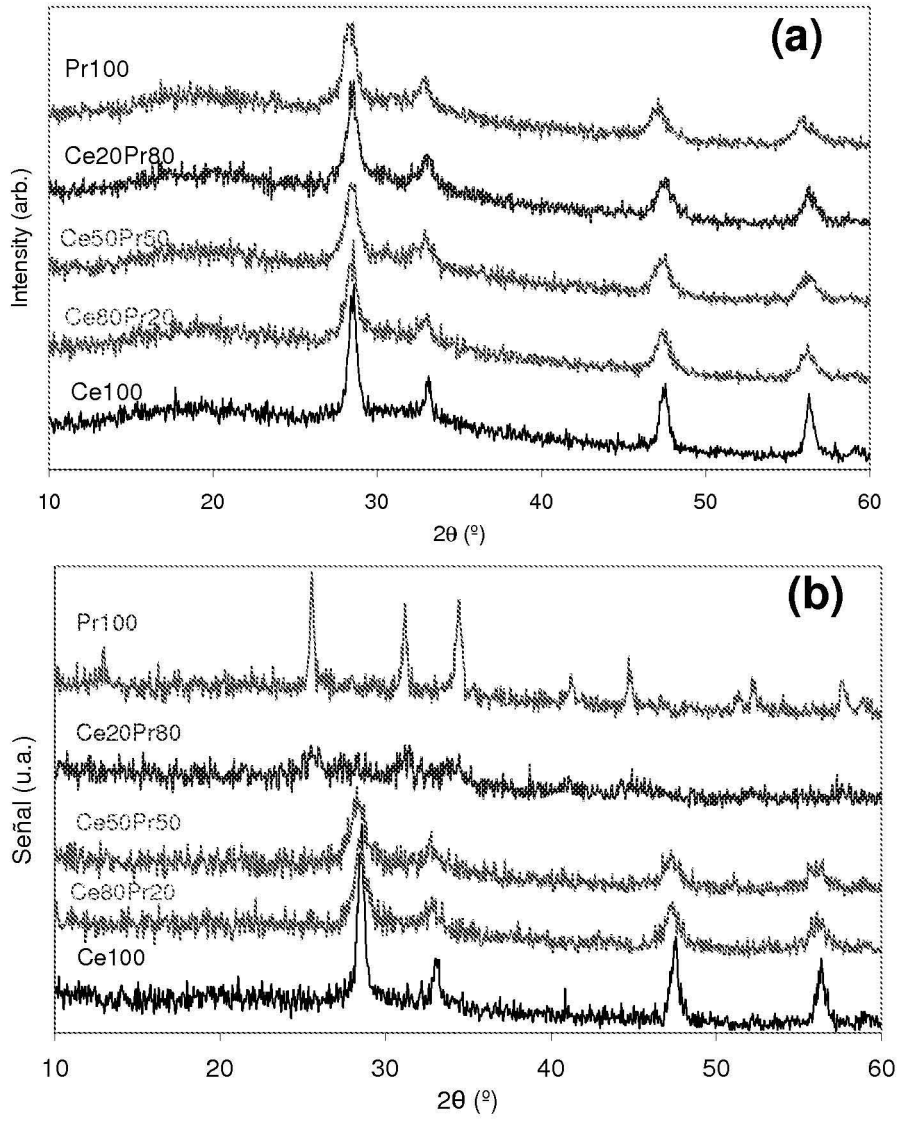


FIG. 5

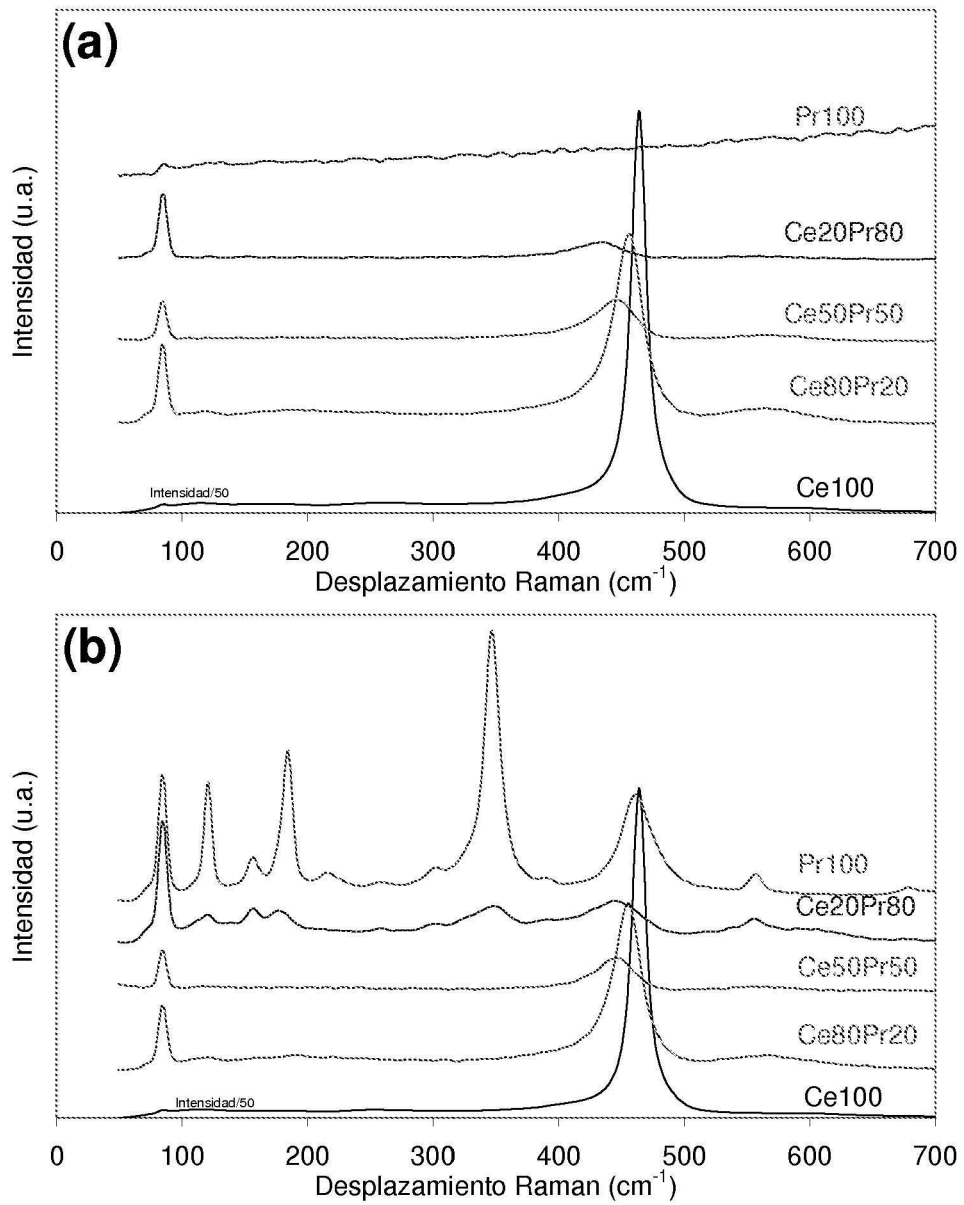
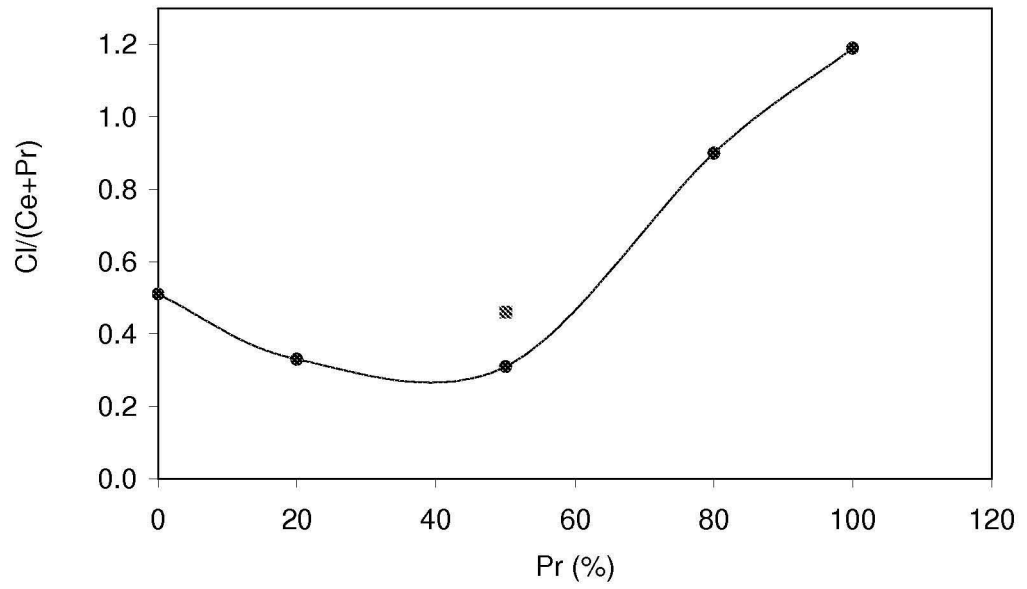


FIG. 6





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130641

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.04.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J23/10** (2006.01)
B01D53/86 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MENG -FEI LUO et al. "Structure and redox properties of $Ce_xPr_{1-x}O_{2-y}$ mixed oxides and their catalytic activities for CO, CH ₃ OH and CH ₄ combustion" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2006 Vol. 260 páginas 157-162; apartados 1-2.	1,2
X	US 2010329954 A1 (YOKOTA et al.) 30.12.2010, ejemplos 1,6, párrafos [0052-0054].	1
A	QUINQIN HUANG, XIAOMIN XUE, RENXIAN ZHOU. "Decomposition of 1,2-dichloroethane over CeO ₂ modified USY zeolite catalysts: Effect of acidity and redox property on the catalytic behavior" Journal of Hazardous Materials 14.08.2010 [online] Vol. 183 páginas 694-700; apartados 1-2.	1-10

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
09.03.2012

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

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, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3-10	SI
	Reivindicaciones 1,2	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3-10	SI
	Reivindicaciones 1,2	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	MENG -FEI LUO et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Vol. 260 páginas 157-162.	2006
D02	US 2010329954 A1 (YOKOTA et al.)	30.12.2010

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 sistema catalítico para la combustión de compuestos volátiles organoclorados cerio-praseodimio, un procedimiento para la combustión de compuestos volátiles organoclorados basado en el uso de dicho catalizador y el uso del mismo para el control de emisiones de compuestos volátiles organoclorados.

En el documento D01 se estudian la estructura y las propiedades catalíticas de un óxido mixto cerio-praseodimio (CexPr1-xO2-y) en distintas proporciones (x= 0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 0.97, 0.99 y 1.0) y sus respectivas actividades catalíticas en la combustión de compuestos orgánicos volátiles (CO, CH₃O y CH₄) (apartados 1,2).

El documento D03 describe un sistema catalítico basado en óxido de cerio y óxido de praseodimio en una proporción en peso de óxido de 90/10 respectivamente. Dicho sistema catalítico es especialmente apropiado para la catálisis de reacciones de oxidación y/o reducción de compuestos orgánicos así como el tratamiento de gases residuales (párrafos [0054]-[0056], ejemplos 1,6).

Así por tanto, las características técnicas de las reivindicaciones 1,2 son conocidas de los documentos D01 y D02.

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 3-10 y los documentos D01-D02 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un procedimiento para la combustión de compuestos volátiles organoclorados (1,2 dicloroetano) con un catalizador de cerio-praseodimio con un tamaño de partícula comprendido entre 0,3-5mm, en una cantidad superior a 85g y en un intervalo de temperaturas 250°C-500°C.

Además no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 3-10 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

Se llama la atención al solicitante sobre el hecho de que las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 3-4 se refieren más a las condiciones de uso del catalizador en el procedimiento de combustión de los compuestos orgánicos organoclorados que al catalizador en sí, por lo que se sugiere la inclusión de dichas características en las reivindicaciones de procedimiento.