



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 832**

51 Int. Cl.:
B01D 53/68 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02759744 .2**
86 Fecha de presentación : **27.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1372825**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de los halogenuros metálicos presentes en un efluente orgánico o inorgánico, líquido o gaseoso.**

30 Prioridad: **04.04.2001 FR 01 04590**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

73 Titular/es: **AXENS**
89, boulevard Franklin Roosevelt
92500 Rueil Malmaison, FR

72 Inventor/es: **Nedez, Christophe**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 302 832 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 302 832 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de eliminación de los halogenuros metálicos presentes en un efluente orgánico o inorgánico, líquido o gaseoso.

5 La invención se refiere al campo de la eliminación de las impurezas contenidas en efluentes industriales orgánicos o inorgánicos en estado líquido o gaseoso. Más exactamente, la invención se refiere a la eliminación de impurezas constituidas por halogenuros metálicos contenidos en estos efluentes, por adsorción en aglomerados de alúmina.

10 Muchos efluentes industriales gaseosos o líquidos contienen impurezas cuya eliminación es deseable. Estas impurezas pueden plantear problemas de orden diverso. Entre estos podemos mencionar:

- la perturbación de procedimientos en los que participa el efluente, mediante formación de productos indeseables o inhibición o envenenamiento de un catalizador;
- 15 - La degradación de la calidad del producto final resultante de un defecto de pureza, de una coloración parásita, etc.;
- La formación de emisiones industriales resultantes de un tratamiento del efluente, difíciles de volver a tratar y que por lo tanto plantean problemas medioambientales.

20 Se conoce la mejora de la pureza de ciertos efluentes industriales líquidos o gaseosos, orgánicos o inorgánicos, haciéndoles pasar por un material mineral tal como alúmina, que retiene algunas impurezas mediante adsorción en su superficie. Se conoce, en particular, la utilización de aglomerados de alúmina para depurar efluentes industriales que contienen halogenuros metálicos en forma de trazas, que se desean eliminar. Se admite habitualmente que estas alúminas deben presentar una gran superficie específica cuyos poros son en su mayoría de tamaño muy pequeño.

25 El objeto de la invención es proponer un procedimiento de depuración de efluentes industriales que contienen halogenuros metálicos mediante adsorción selectiva en alúmina, utilizando formas de alúmina relativamente poco costosas de fabricar y que, sin embargo, presenten una excelente eficacia para la aplicación prevista, mucho mejor que la de las alúminas utilizadas para este fin en la técnica anterior.

30 Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento de eliminación de los halogenuros metálicos presentes en un efluente orgánico o inorgánico, líquido o gaseoso, de acuerdo con el cual esta eliminación se realiza mediante adsorción de dichos halogenuros metálicos en aglomerados de alúmina, caracterizado porque:

- dichos aglomerados tienen una superficie específica comprendida entre 50 y 350 m²/g, preferiblemente comprendida entre 70 y 300 m²/g, muy preferiblemente comprendida entre 80 y 250 m²/g; y porque
- 40 - dichos aglomerados tienen un V_{80Å} superior o igual a 20 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 25 ml/100 g, muy preferiblemente superior o igual a 30 ml/100 g, de forma óptima superior o igual a 35 ml/100 g.

45 Dichos aglomerados preferiblemente tienen un V_{400Å} superior o igual a 10 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 15 ml/100 g, muy preferiblemente superior o igual a 20 ml/100 g.

Dichos aglomerados preferiblemente tienen un V_{37Å} superior o igual a 45 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 55 ml/100 g.

50 Dichos aglomerados pueden comprender uno o más compuestos dopantes seleccionados entre compuestos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de tierras raras, en un contenido máximo del 20%, preferiblemente inferior al 10%.

55 Dichos aglomerados pueden estar en forma de perlas, que tienen preferiblemente un diámetro inferior o igual a 8 mm, preferiblemente comprendido entre 1 y 5 mm.

Dichos aglomerados pueden presentarse en forma de materiales extruidos, por ejemplo de forma cilíndrica o polilobulada.

60 Dichos materiales extruidos tienen preferiblemente un diámetro inscrito en su sección inferior o igual a 4 mm.

Dichos aglomerados de alúmina pueden presentarse en forma de polvo.

65 En una aplicación particular de la invención, dicho efluente se encuentra aguas abajo de una producción de policloruro de vinilo. Entonces, el medio puede ser a base de dicloroetileno y dicho halogenuro metálico es cloruro férrico.

ES 2 302 832 T3

Como se entenderá, la invención consiste en utilizar como materiales adsorbentes selectivos una clase de aglomerados de alúmina que presentan características particulares tanto en términos de superficie específica como de estructura porosa. De forma sorprendente, considerando lo experimentado anteriormente, estos aglomerados deben tener una superficie específica relativamente reducida y un perfil de porosidad en el que los poros de diámetro muy pequeño no representan forzosamente un volumen muy grande. Estos aglomerados poseen sin embargo propiedades adsorbentes extraordinariamente elevadas frente a los halogenuros metálicos contenidos en los efluentes industriales, líquidos o gaseosos, orgánicos o inorgánicos (pudiendo ser estos últimos, por ejemplo, soluciones acuosas).

La invención se entenderá mejor con ayuda de la siguiente descripción, que se da en referencia a la figura única adjunta. Ésta muestra, para diferentes aglomerados de alúmina de acuerdo con la invención y diferentes aglomerados de alúmina de referencia, el índice de desaparición (en %) del cloruro férrico contenido en una solución de cloruro férrico en acetofenona puesta en contacto con un aglomerado de alúmina, al cabo de 37 horas de reacción.

La invención tiene una aplicación privilegiada, pero en ningún caso limitante, aguas abajo de una cadena de producción de policloruro de vinilo (PVC). Después de la polimerización del PVC, puede quedar un medio residual a base de dicloroetileno que contiene trazas de cloruro férrico. Este cloruro férrico debe eliminarse antes del reciclado de este medio residual. Ya se conoce la realización de esta eliminación mediante adsorción en aglomerados de alúmina tales como los mencionados a continuación como materiales de referencia. Se verá que la utilización, para este fin, de una clase particular de aglomerados de alúmina proporciona una eficacia sensiblemente mejorada a una operación de eliminación del cloruro férrico.

Los aglomerados de alúmina utilizados en el marco del procedimiento de eliminación de halogenuros metálicos de acuerdo con la invención deben tener obligatoriamente una superficie específica comprendida entre 50 y 350 m²/g, preferiblemente comprendida entre 70 y 300 m²/g, ventajosamente comprendida entre 80 y 250 m²/g. También de manera obligatoria, estos aglomerados tienen un volumen ocupado por los poros de diámetro superior o igual a 80 Å (representado de forma abreviada mediante la notación V_{80Å}) superior o igual a 20 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 25 ml/100 g, ventajosamente superior o igual a 30 ml/100 g, incluso superior o igual a 35 ml/100 g.

Se observará que el grado de presencia de los poros de diámetro menor de 80 Å tiene poca importancia en el marco de la invención. La poca importancia otorgada a dicha microporosidad va, como se ha dicho, en contra de los que se admitía comúnmente hasta ahora.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, el volumen ocupado por los poros de diámetro superior o igual a 400 Å (V_{400Å}) es superior o igual a 10 ml/100 g, ventajosamente superior o igual a 20 ml/100 g.

El V_{80Å} y el V_{400Å} pueden determinarse mediante un método convencional de porosimetría de mercurio.

Para este fin, la muestra de alúmina se coloca en una columna, en la que se introduce mercurio a una presión P. Al no ser el mercurio tensioactivo con la alúmina, su penetración o su no penetración en los poros de la muestra que tienen un diámetro dado, está en función del valor de P. Los poros más finos necesitan, para llenarse, el establecimiento de una presión P mayor que para el llenado de los poros más gruesos. La medición de la cantidad de mercurio que penetra en la muestra para diferentes valores de P permite conocer el volumen ocupado por los poros de diámetro superior a valores dados de este diámetro.

De acuerdo con una forma particular de la invención, los aglomerados de alúmina pueden modificarse químicamente mediante la aportación de compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos o de tierras raras o de una mezcla de dichos compuestos.

Preferiblemente, se seleccionan compuestos a base de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio o de lantano. El sodio es un ejemplo privilegiado, que puede introducirse en forma de uno o más precursores de su óxido Na₂O.

La adición del o de los compuestos dopantes puede realizarse anterior o posteriormente a la operación de conformación, o durante ésta.

Los compuestos dopantes están presentes en el aglomerado de alúmina a razón de un contenido en masa total inferior al 20%, preferiblemente inferior al 10%.

Estos compuestos dopantes permiten acentuar las propiedades adsorbentes de la superficie de los aglomerados de alúmina frente a las moléculas de halogenuros metálicos cuya eliminación se busca.

La alúmina puede utilizarse en forma de polvo, pero preferiblemente se utiliza después de una etapa de conformación. Las perlas, de diámetro ventajosamente inferior a 8 mm, preferiblemente comprendido mayoritariamente entre 1 y 5 mm, constituyen una forma preferida de los aglomerados de alúmina de acuerdo con la invención. Otra forma preferida es la de extrudados cilíndricos o polilobulados, cuyo diámetro inscrito en su sección es preferiblemente inferior a 4 mm.

ES 2 302 832 T3

Las perlas pueden obtenerse por medio de una técnica giratoria, por aglomeración de un polvo de alúmina en un recipiente o tambor de recubrimiento. De forma conocida, este tipo de procedimiento permite obtener perlas de diámetro y de distribución de los poros controlados, generándose generalmente estas dimensiones y estas distribuciones durante la etapa de aglomeración. La porosidad puede generarse mediante diferentes medios, como la elección de la granulometría del polvo de alúmina o la aglomeración de varios polvos de alúmina de diferentes granulometrías. Otro método consiste en mezclar con el polvo de alúmina, antes o durante la etapa de aglomeración, un compuesto, llamado porógeno, que desaparece mediante el calentamiento y que crea de este modo porosidad en las perlas. Como compuestos porógenos utilizados, pueden mencionarse como ejemplo, harina de madera, carbón vegetal, azufre, alquitranes, materias plásticas o emulsiones de materias plásticas tales como policloruro de vinilo, alcoholes polivinílicos, naftalina o análogos. La cantidad de compuestos porógenos añadidos se determina mediante el volumen deseado. Entonces uno o varios tratamientos térmicos rematan la conformación de las perlas.

Los extrudados podrán obtenerse mediante mezclado y después extrusión de un gel de alúmina o de un polvo de alúmina o de una mezcla de diferentes materias primas.

El polvo de alúmina inicial puede obtenerse de forma convencional por deshidratado rápido de un hidróxido de aluminio (por ejemplo, hidrargilita).

La adición del o de los compuestos dopantes puede realizarse anterior o posteriormente a la operación de conformación o durante ésta.

Como ejemplos, a continuación se van a comparar los resultados de adsorción de cloruro férrico FeCl_3 para diversos aglomerados de alúmina de referencia y para aglomerados de alúmina que tienen las características exigidas por el procedimiento de acuerdo con la invención.

Se han considerado ocho aglomerados de alúmina, la utilización de las alúminas A, B y C que forman parte de la técnica anterior y la utilización de las alúminas D, E, F, G y H que corresponden a la invención.

Se colocan 100 ppm de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un matraz que contenía 250 ml de acetofenona. Entonces se añade 1 g de alúmina pretratada a 300°C en forma de perlas o de materiales extruidos. Entonces se aísla el matraz del ambiente, protegido de la luz para evitar cualquier degradación del disolvente (fotosensible) y se coloca en agitación magnética, aislándose las perlas o extrudados de la barra imantada para evitar cualquier problema de atrición parásita durante el experimento.

Los aglomerados de alúmina empleados se describen en la Tabla I, en la que los diámetros se dan en mm, las superficies específicas en m^2/g , las porosidades en $\text{ml}/100 \text{ g}$. La Tabla I menciona, además de los parámetros mencionados anteriormente, el $V_{37\text{Å}}$ de cada aglomerado, es decir el volumen ocupado por los poros de diámetro superior o igual a 37 Å. La diferencia entre el $V_{37\text{Å}}$ y el $V_{80\text{Å}}$ es representativa de la cantidad de poros de diámetros muy pequeños del aglomerado ensayado. Finalmente, se menciona el contenido de Na_2O de los aglomerados, expresado en ppm.

TABLA I

Características de los aglomerados de alúmina ensayados

Alúmina	Referencias			Invención				
	A	B	C	D	E	F	G	H
Forma	Perlas	Perlas	Perlas	Extrudados	Perlas	Perlas	Extrudados	Perlas
Diámetro	1,4-2,8	1,4-2,8	2-4	1,2	2,0-2,8	1,4-2,8	1,2	2,0-2,8
Superficie específica	337	257	6	266	196	150	251	172
$V_{37\text{Å}}$	35,6	37,2	53,5	68,4	68,0	102,3	59,8	58,4
$V_{80\text{Å}}$	14,1	9,4	53,4	48,9	57,5	98,5	41,5	46,5
$V_{400\text{Å}}$	5,3	4,6	53,2	5,8	20,0	53,7	5,4	15,2
Na_2O	3500	20000	700	500	700	700	20000	20000

El seguimiento de la concentración del cloruro de hierro en la solución de acetofenona se realiza mediante análisis en luz UV-visible, siguiendo particularmente la evolución de la absorbancia a la longitud de onda de 378 nm.

ES 2 302 832 T3

Al cabo de 37 horas de reacción a temperatura ambiente, se han evaluado de este modo los índices de desaparición del cloruro de hierro en la solución orgánica y se presentan en el diagrama de la figura 1.

5 Las alúminas utilizadas en la técnica anterior muestran un potencial de adsorción netamente inferior al de las alúminas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención.

La alúmina C de referencia, que solamente comprende poros de diámetro grande y una superficie específica muy reducida, es de eficacia muy mediocre para la adsorción del cloruro férrico.

10 Se observará que las alúminas del procedimiento de acuerdo con la invención presentan una superficie específica que no es particularmente grande: es del mismo orden o claramente inferior a la de la alúmina B de referencia y claramente inferior a la de la alúmina A de referencia.

15 Con respecto a las alúminas A y B de referencia que tienen una superficie específica comparable o superior, las alúminas de acuerdo con la invención se distinguen por su $V_{80\text{\AA}}$ relativamente elevado. Pero se observa también que en muchos casos, las alúminas de acuerdo con la invención presentan una diferencia entre el $V_{80\text{\AA}}$ y el $V_{37\text{\AA}}$ reducida, lo que indica que tienen pocos poros de tamaño muy pequeño. Éste es particularmente el caso de la alúmina F que presenta los mejores resultados para la adsorción de cloruro férrico. Sin embargo, muy preferiblemente el $V_{37\text{\AA}}$ será de forma útil de al menos 45 ml/100 g, preferiblemente superior a 55 ml/100 g. Se observará también que esta alúmina F 20 tiene un $V_{400\text{\AA}}$ elevado, por lo tanto los poros de gran diámetro están presentes en cantidad bastante grande. Todo eso se traduce en una superficie específica bastante reducida, lo que sin embargo, no compromete la calidad de los resultados obtenidos, sino al contrario. Por lo tanto, estos resultados van en contra de lo que se admitía comúnmente que debía constituir las características preferidas de los aglomerados de alúmina, en su aplicación prevista para la adsorción de cloruros metálicos.

25 Se observará finalmente que las alúminas de los ejemplos de acuerdo con la invención no tienen contenidos de Na_2O (compuesto dopante) muy elevados: estos son como máximo del 2%. A pesar de esto, estas alúminas presentan propiedades de adsorción de cloruro férrico sensiblemente más elevadas que las alúminas de referencia cuyo contenido de Na_2O es comparable. Esto demuestra claramente que para esta aplicación, el papel de la porosidad de los 30 aglomerados es preponderante, siendo el dopaje de estos aglomerados con compuestos de alcalinos o de alcalinotérreos solamente una variante de la invención.

La invención no se limita a los ejemplos precisos que se han mencionado, es decir la adsorción del cloruro férrico de un efluente a base de dicloroetileno o de acetofenona. Puede plantearse la utilización de aglomerados de alúmina 35 tales como los descritos, para la adsorción de halogenuros metálicos para el tratamiento de todos los efluentes gaseosos o líquidos orgánicos o inorgánicos. Ésta es aplicable particularmente a las soluciones acuosas.

40

45

50

55

60

65

ES 2 302 832 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de eliminación de los halogenuros metálicos presentes en un efluente orgánico o inorgánico, líquido o gaseoso, de acuerdo con el cual esta eliminación se realiza mediante adsorción de dichos halogenuros metálicos en aglomerados de alúmina, **caracterizado** porque:

- dichos aglomerados tienen una superficie específica comprendida entre 50 y 350 m²/g, preferiblemente comprendida entre 70 y 300 m²/g, muy preferiblemente comprendida entre 80 y 250 m²/g; y porque
- 10 - dichos aglomerados tienen un V_{80Å} superior o igual a 20 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 25 ml/100 g, muy preferiblemente superior o igual a 30 ml/100 g, de forma óptima superior o igual a 35 ml/100 g.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque dichos aglomerados tienen un V_{400Å} superior o igual a 10 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 15 ml/100 g, muy preferiblemente superior o igual a 20 ml/100 g.

20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dichos aglomerados tienen un V_{37Å} superior o igual a 45 ml/100 g, preferiblemente superior o igual a 55 ml/100 g.

25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dichos aglomerados comprenden uno o más compuestos dopantes seleccionados entre compuestos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de tierras raras, en un contenido máximo del 20%, preferiblemente inferior al 10%.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque dichos aglomerados están en forma de perlas.

30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque dichas perlas tienen un diámetro inferior o igual a 8 mm, preferiblemente comprendido entre 1 y 5 mm.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque dichos aglomerados se presentan en forma de materiales extruidos.

35 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque dichos materiales extruidos tienen forma cilíndrica.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque dichos materiales extruidos tienen forma polilobulada.

40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** porque dichos materiales extruidos tienen un diámetro inscrito en su sección inferior o igual a 4 mm.

45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque dichos aglomerados de alúmina se presentan en forma de polvo.

50 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque dicho efluente es un medio a base de dicloroetileno y porque dicho halogenuro metálico es cloruro férrico.

50

55

60

65

Fig.1

