



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 275 415**

⑫ Número de solicitud: 200501605

⑤① Int. Cl.:
C01B 31/08 (2006.01)
C01B 31/12 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫② Fecha de presentación: **01.07.2005**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2007**

Fecha de la concesión: **02.04.2008**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **01.06.2008**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

⑦③ Titular/es: **Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)**
c/ Bravo Murillo, 38 - 4
28015 Madrid, ES
Universidad de Extremadura

⑦② Inventor/es: **Martín Aranda, Rosa María;**
Durán Valle, Carlos Javier y
Ferrera Escudero, Santiago

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Carbón de carácter ácido, su procedimiento de preparación y su uso como catalizador en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos.**

⑤⑦ Resumen:

Carbón de carácter ácido, su procedimiento de preparación y su uso como catalizador en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos. Un nuevo carbón, útil en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos como por ejemplo la acilación de alcoholes (esterificación) y la apertura de epóxidos. Presenta un contenido en azufre superior al material del cual se obtiene. Puede obtenerse mediante un proceso que implica el uso de ácido sulfúrico.

ES 2 275 415 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Carbón de carácter ácido, su procedimiento de preparación y su uso como catalizador en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos.

Sector de la técnica

La presente invención pertenece al sector de los materiales carbonosos, particularmente a carbones químicamente modificados.

Estado de la técnica

Los carbones activados son materiales carbonosos formados principalmente por el elemento carbono, aunque en su composición intervengan también el hidrógeno, oxígeno y con menor frecuencia nitrógeno, azufre y otros. Son materiales amorfos, sin estructura cristalina. Se caracterizan por ser materiales porosos, con poros de anchura muy diversa y que se clasifican, en función de este factor en microporos (0.2 a 5 nanómetros de diámetro), mesoporos (5 a 20 nanómetros de diámetro) y macroporos (diámetro medio mayor de 20 nanómetros). La cantidad de cada uno de éstos puede variar en función del material de partida y la forma de preparación. La existencia de estos poros en gran número es lo que caracteriza a los carbones activados frente a carbones no activados. Debido a este hecho presentan una superficie interna muy elevada, que combinada con la dimensión del tamaño de una molécula de los poros más estrechos les permite adsorber gran cantidad de moléculas. Además, dado que las interacciones entre la superficie del carbón activado y las moléculas adsorbidas son principalmente de tipo no específicas, se le puede considerar un adsorbente de tipo universal.

Gracias a esta capacidad de adsorción, los carbones activados se han utilizado tradicionalmente en el campo de la catálisis como soportes de catalizadores. Es decir, para adsorber catalizadores actuando como soporte físico inerte en el proceso. Pero es posible también modificar la estructura química de los diversos materiales carbonosos con objeto de cambiar algunas de sus propiedades. Entre ellas, el carácter ácido o básico del material, lo que en algunos casos, le permite actuar como catalizador. Esta modificación puede realizarse sobre un número elevado de materiales carbonosos, como carbones minerales, carbones vegetales, fibras de carbonos, carbones activados, etc.

Explicación de la invención

La presente invención se refiere a un material carbonoso de carácter ácido. Su composición está basada principalmente en el elemento carbono que es el mayoritario (más de un 40% en peso). Además contiene cantidades variables de hidrógeno, azufre (de 0.5 a 15% en peso) y oxígeno (al menos un 150% en peso o 300% en átomos del contenido de azufre).

La presente invención también se refiere a un procedimiento para obtener el material objeto de la invención. Este material puede prepararse a partir de un material carbonoso de carácter ácido, básico o neutro. El procedimiento de preparación consta de las siguientes etapas:

En una primera etapa se trata este material de partida con una disolución de ácido sulfúrico de concentración superior al 10% en las siguientes condiciones:

- con o sin agitación, pero evitando que el sólido quede en la superficie de la disolución sin mezclarse con ella.

- a temperatura que varía entre los 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas cercanas a la

ambiente.

- durante periodos de tiempo que oscilan entre los 5 minutos y las 24 horas, preferentemente entre 30 y 90 minutos.

- con una cantidad de disolución de ácido sulfúrico que oscila entre 0.1 y 100 mililitros por cada gramo del precursor, preferentemente, entre 5 y 20 mililitros.

En una segunda etapa se filtra el sólido resultante para eliminar el exceso de la disolución de ácido sulfúrico. Se obtiene así un sólido de color negro, impregnado de ácido sulfúrico, puro o en disolución, además de subproductos resultado de las reacciones que tienen lugar. Se lava, preferentemente con agua destilada sobre el filtro.

En una tercera etapa se realiza un lavado más intenso, también preferentemente con agua destilada. Bien haciendo pasar agua continuamente a través del material o bien mezclando éste con el líquido de lavado (preferentemente con agitación) y cambiando éste cada cierto tiempo. Esta etapa termina cuando la cantidad de sulfatos que se detecta en el agua de lavado tenga el nivel deseado. Preferiblemente, hasta ausencia de los mismos.

En una cuarta etapa se seca el material para eliminar el líquido de lavado. Este proceso habrá de adaptarse al líquido utilizado, pero preferentemente se realizará en estufa a temperaturas por debajo de 300°C.

Modos de realización de la invención

A continuación se describirán algunos ejemplos de realización de la invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo se describe la preparación del catalizador. 5 g de un carbón activado microporoso se añaden a 50 ml de ácido sulfúrico comercial al 98%. Se agitan vigorosamente a temperatura ambiente durante 90 minutos. Seguidamente se filtra a vacío sobre placa de vidrio para eliminar el exceso de ácido sulfúrico. Se lava sobre el filtro con dos porciones de 50 ml de agua destilada. El catalizador así obtenido se lava con agua destilada (250 ml) durante dos horas, agitando. Se elimina el líquido de lavado por filtración y se vuelve a repetir el proceso hasta que el agua de lavado demuestra estar exenta de sulfatos.

Ejemplo 2

5 g de un carbón vegetal no activado se añaden sobre 25 ml de ácido sulfúrico comercial al 98%. Se agita vigorosamente a 80°C durante 30 minutos. Se filtra a vacío sobre placa de vidrio para eliminar el exceso de ácido sulfúrico. Se lava sobre el filtro con dos porciones de 50 ml de agua destilada. En el mismo filtro se hace pasar por gravedad una corriente de agua destilada hasta que el agua de lavado demuestra estar exenta de sulfatos.

Modos de aplicación industrial

Al ser un catalizador sólido su modo de aplicación es el típico de la catálisis heterogénea. En caso de realizar las reacciones catalizadas en fase líquida, basta con mezclar el catalizador con los productos de reacción. Esto puede realizarse bien de forma discontinua, filtrando el catalizador al terminar la reacción para separarlo y volverlo a emplear o bien de forma continua, haciendo pasar una corriente de los reactivos por un lecho inmovilizado del catalizador, renovando éste cuando se considere que ha perdido su actividad.

En las reacciones en fase gaseosa es recomendable realizar la reacción haciendo pasar una corriente gaseosa de los reactivos por un lecho inmovilizado del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Un material carbonoso de carácter ácido **caracterizado** por poseer más de un 40% en peso de carbono, entre un 0.5 y un 15% en peso de azufre, oxígeno en una cantidad que sea al menos un 150% en peso del contenido de azufre y cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno u otros elementos minoritarios. El contenido en azufre ha de ser superior al del material de partida.

2. Un procedimiento de obtención para sintetizar el material carbonoso de la reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende:

1°. Una primera etapa en la que se trata un material carbonoso con una disolución de ácido sulfúrico de concentración superior al 10% en las siguientes condiciones:

- con o sin agitación, pero evitando que el sólido quede en la superficie de la disolución sin mezclarse con ella.
- a temperatura que varía entre los 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas cercanas a la ambiente.
- durante periodos de tiempo que oscilan entre los 5 minutos y las 24 horas, preferentemente entre 30 y 90 minutos.
- con una cantidad de disolución de ácido sulfúrico que oscila entre 0.1 y 100 mililitros por cada gramo del precursor, preferentemente, entre 5 y 20 mililitros.

2°. Una segunda etapa en la que se filtra el sólido resultante para eliminar el exceso de la disolución de ácido sulfúrico y posteriormente se realiza un lavado para eliminar los productos impregnados en la superficie de las partículas del catalizador.

3°. Una tercera etapa en la que se realiza un lavado más intenso, preferentemente con agua destilada. Esta etapa se realizará bien haciendo pasar el líquido de lavado continuamente a través del material o bien mezclando éste con el líquido de lavado (preferentemente con agitación) y cambiando éste cada cierto tiempo. Esta etapa termina cuando la cantidad de sulfatos que se detecta en el agua de lavado tenga el nivel deseado. Preferiblemente, hasta ausencia de los mismos.

4°. Una cuarta etapa en la que se seca el material para eliminar el líquido de lavado.

3. Uso del material carbonoso ácido definido en la reivindicación 1 como catalizador en procesos de conversión catalítica de compuestos orgánicos.

4. Uso según la reivindicación 3, en la acilación de alcoholes.

5. Uso según la reivindicación 3, en la acilación de tioles.

6. Uso según la reivindicación 3, en la acilación de aminas.

7. Uso según la reivindicación 3, en la reacción de apertura de epóxidos.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 275 415

⑫ Nº de solicitud: 200501605

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 01.07.2005

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0446106 A2 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 11.09.1991, todo el documento.	1-7
X	GB 675396 A (UNION CARBIDE AND CARBON CORPORATION) 09.07.1952, todo el documento.	1-7
X	US 5372619 A (GREINKE, R.A. et al.) 13.12.1994, ejemplos 17,19,21,23.	1,2
Y		3-7
Y	US 3932306 A (RONA, P.) 13.01.1976, columna 1, líneas 5-19; columna 2, líneas 29-42.	3-7
A	MARTÍN-ARANDA, R.M. et al. "Norit activated carbon as acid catalyst for the ring opening of epoxides". Póster. 23rd Biennial Conference on Carbon, Julio 1997. American Carbon Society. Pennsylvania (USA). [recuperado el 19.04.2007]. Recuperado de Internet: <URL:http://acs.omnibooksonline.com/>	1-7
A	MARTÍN-ARANDA, R.M. et al. "Acid activated carbon for the acetalization of carbonylic compounds". Póster. 23rd Biennial Conference on Carbon, Julio 1997. American Carbon Society. Pennsylvania (USA). [recuperado el 19.04.2007]. Recuperado de Internet: <URL:http://acs.omnibooksonline.com/>	1-7
A	US 3998756 A (SUTHERLAND, G.) 21.12.1976, todo el documento.	1,2

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

23.04.2007

Examinador

G. Esteban García

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 31/08 (2006.01)

C01B 31/12 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)