



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 291 076**

⑫ Número de solicitud: 200501663

⑤① Int. Cl.:
C01B 31/08 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **08.07.2005**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2008**

⑫④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.02.2008

⑦① Solicitante/s: **Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)**
c/ Bravo Murillo, 38 - 4
28015 Madrid, ES
Universidad de Extremadura y
Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón

⑦② Inventor/es: **Martín Aranda, Rosa María;**
Durán Valle, Carlos Javier y
Cobos Rodríguez, José Guillermo

⑦④ Agente: **No consta**

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

⑤⑦ Resumen:

Carbón de carácter básico, 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 reacción de Knoevenagel, adición de Michael y otras. Presenta un contenido en nitrógeno superior al material del cual se obtiene. Puede obtenerse mediante un proceso que implica el uso de poliaminas con un precursor carbonoso.

ES 2 291 076 A1

DESCRIPCIÓN

Carbón de carácter básico, 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 estos 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.

Por otro lado, se está llevando a cabo un proceso de cambio de catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos en la industria, ya que los segundos (entre los que se encuadra el objeto de la invención) dan lugar a procesos menos contaminantes. Dentro de los catalizadores sólidos, son menos abundantes y conocidos los de carácter básico frente a los de carácter ácido, por lo que esta invención aumenta el espectro de posibles catalizadores a utilizar en un proceso en el aspecto más necesario.

Otro problema relacionado con los catalizadores básicos disponibles es que la mayoría de ellos son de tipo cristalino, con tamaños de poro muy definidos, lo que permite una buena selección de los productos finales si dichos poros son del tamaño similar a las moléculas empleadas. Pero esto, a su vez, limita el posible uso de los catalizadores para utilizarlos en reacciones con moléculas de diverso tamaño. Este problema es mucho menor en varios materiales carbonosos ya que suelen ser sólidos amorfos, no cristalinos, con un rango variable de tamaños de poro. Por tanto, el objeto de esta invención presenta la ventaja de ser un catalizador básico versátil y de amplia posibilidad de utilización.

Existen otros materiales carbonosos (distintos de los que aquí se utilizan) que se han preparado de una forma similar a la invención aquí presentada. Por ejemplo, Pittman, He, Wu y Gardner, trataron de esta forma fibras de carbono para mejorar su unión a matrices de resinas epoxi y de poliuretano, para así conseguir materiales compuestos de mejores propiedades mecánicas.

Explicación de la invención

La presente invención se refiere a un carbón, activado o no, de carácter básico. 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, nitrógeno y oxígeno, pudiendo contener cantidades pequeñas de otros elementos.

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 precursor, carbón de origen mineral o fabricado de sustancias vegetales o polímeros, de carácter ácido o neutro. El procedimiento de preparación consta de las siguientes etapas:

En una primera etapa, se obtiene el precursor, tratando un carbón (activado o no) una disolución de ácido nítrico de concentración superior al 5% 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 entre 60 y 100°C.

- durante periodos de tiempo que oscilan entre los 5 minutos y las 48 horas, preferentemente entre 1 y 3 horas.

- con una cantidad de disolución de ácido nítrico que oscila entre 1 y 100 mililitros por cada gramo del carbón, preferentemente, entre 5 y 20 mililitros.

Posteriormente a este proceso, se filtra la mezcla para separar el precursor sólido, y se lava, preferentemente con agua destilada, hasta que en el líquido de lavado no se detecte presencia de nitratos. Seguidamente se seca en estufa, entre 50 y 200°C, durante un periodo de entre 1 y 48 horas.

En una segunda etapa, se trata el precursor con una poliamina del tipo $H_2N-(CH_2-CH_2-NH-)_xCH_2-CH_2-NH_2$, donde x es un número entero que vale entre 0 y 10, preferentemente 3 o 4. El tratamiento se realiza en las siguientes condiciones:

- con o sin agitación.

- a temperatura que varía entre la temperatura ambiente y el reflujo, preferentemente entre 80 y 150°C.

- durante periodos de tiempo que oscilan entre los 5 minutos y las 24 horas, preferentemente entre 1 y 3 horas.

- con una cantidad de poliamina que oscila entre 1 y 100 mililitros por cada gramo del precursor, bien poliamina pura o bien disuelta en agua en concentraciones entre el 1 y el 100%.

Posteriormente se filtra el sólido resultante para eliminar el exceso de poliamina. Se lava, preferentemente con agua destilada, hasta que el líquido de lavado tenga un pH neutro. Se seca el material obtenido 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 precursor. 50 g de un carbón vegetal no activado se añaden a 500 ml de ácido nítrico comercial. Se agitan vigorosamente a 80°C durante 90 minutos. Seguidamente se filtra a vacío sobre placa de vidrio para eliminar el exceso de ácido nítrico. Se lava sobre el filtro con dos porciones de 200 ml de agua destilada. El precursor así obtenido se lava con agua destilada (500 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 nitratos. Se seca en estufa a 110°C durante 12 horas.

Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la preparación del catalizador a partir del precursor. A 5 g del precursor se le añaden 30 ml de pentaetilhexaamina pura comercial $[H_2N-(CH_2-CH_2-NH-)_4CH_2-CH_2-NH_2]$. Se agita vigorosamente a 80°C durante 3 horas. Se filtra a vacío sobre placa de vidrio para eliminar el exceso de poliamina. 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 aminas por tener un pH neutro.

Ejemplo 3

En este ejemplo se describe otro método de preparación del catalizador a partir del precursor. A 5 g del precursor se le añaden una mezcla de 10 ml de pentaetilhexaamina pura comercial $[H_2N-(CH_2-CH_2-NH-)_4CH_2-CH_2-NH_2]$ y 20 ml de agua destilada. Se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 3 horas. Se filtra a vacío sobre placa de vidrio para eliminar el exceso de poliamina. Se lava sobre el filtro con dos porciones de 50 ml de agua destilada. Se vuelve a lavar en un vaso de precipitado con porciones de 100 ml de agua destilada durante periodos de 1 hora hasta que el agua de lavado muestra tener un pH neutro.

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 del catalizador, renovando este cuando se considere que ha perdido su actividad.

ES 2 291 076 A1

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.

Documentos relevantes

- 5 - C. U. **Pittman**, Jr.; G.-R- **He**; B. **Wu**; and S. D. **Gardner**. *Carbon*, Vol. 35, No.3, pp. 317-331, (1997).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un carbón, activado o no de carácter básico, **caracterizado** por poseer más de un 40% en peso de carbono y cantidades variables de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, obtenido por reacción de una poliamina del tipo $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_x\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ con un precursor (carbón, activado o no, de origen mineral u obtenido a partir de fuentes vegetales o polímeros).

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

1°. En una primera etapa, se obtiene el precursor, tratando un carbón (activado o no) una disolución de ácido nítrico de concentración superior al 5% 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 entre 60 y 100°C.
- durante periodos de tiempo que oscilan entre los 5 minutos y las 48 horas, preferentemente entre 1 y 3 horas.
- con una cantidad de disolución de ácido nítrico que oscila entre 1 y 100 mililitros por cada gramo del carbón, preferentemente, entre 5 y 20 mililitros.

Posteriormente a este proceso, se filtra la mezcla para separar el precursor sólido, y se lava, preferentemente con agua destilada, hasta que en el líquido de lavado no se detecte presencia de nitratos. Seguidamente se seca en estufa, entre 50 y 200°C, durante un periodo de entre 1 y 48 horas.

2°. En una segunda etapa, se trata el precursor con una poliamina del tipo $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_x\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, donde x es un número entero que vale entre 0 y 10, preferentemente 3 o 4. El tratamiento se realiza en las siguientes condiciones:

- con o sin agitación.
- a temperatura que varía entre la temperatura ambiente y el reflujo, preferentemente entre 80 y 150°C.
- durante periodos de tiempo que oscilan entre los 5 minutos y las 24 horas, preferentemente entre 1 y 3 horas.
- con una cantidad de poliamina que oscila entre 1 y 100 mililitros por cada gramo del precursor, bien poliamina pura o bien disuelta en agua en concentraciones entre el 1 y el 100%.

Posteriormente se filtra el sólido resultante para eliminar el exceso de poliamina. Se lava, preferentemente con agua destilada, hasta que el líquido de lavado tenga un pH neutro. Se seca el material obtenido 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.

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

4. Uso según la reivindicación 3, en la reacción de Knoevenagel.

5. Uso según la reivindicación 3, en la reacción de adición de Michael.

6. Uso según la reivindicación 3, en la reacción de alquilación de heterociclos nitrogenados.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 291 076

⑫ Nº de solicitud: 200501663

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 08.07.2005

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C01B 31/08 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JANSEN, R.J.J. & VAN BEKKUM, H. "XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups on Activated Carbon". Carbon, 1995, Volumen 33, Número 8, páginas 1021-1027. Ver especialmente página 1022.	1-6
X	EP 0729783 A2 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04.09.1996, página 3, líneas 7-38.	1-6
X	US 4009305 A1 (FUJIMAKI, H. et al.) 22.02.1977, todo el documento.	1,2
A	WO 2002095098 A1 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC.) 28.11.2002, página 17, líneas 3-17.	1-6
A	WO 2002098991 A1 (THE LUBRIZOL CORPORATION) 12.12.2002, página 2, líneas 27-32; página 5, líneas 3-21.	1-6

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

24.09.2007

Examinador

G. Esteban García

Página

1/1