

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 113**

21 Número de solicitud: 201100844

51 Int. Cl.:

**A62D 3/34** (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**26.07.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**08.02.2013**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE  
Ctra S. Vicente del Raspeig s/n  
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**GUIJARRO PASTOR, Albert y  
YUS ASTIZ, Miguel Ángel**

54 Título: **PROCESO PARA ELIMINACIÓN DE PCBs EN ACEITES MINERALES.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un reactivo de transferencia electrónica que comprende un compuesto de fórmula general  $NaxB$ , donde B es un hidrocarburo aromático policíclico, x está comprendido entre 1 y 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula general I se encuentra coordinado con un agente quelante. Y al uso del mismo para la descloración de materiales orgánicos policlorados en aceites minerales.

ES 2 395 113 A1

## **DESCRIPCIÓN**

### **PROCESO PARA ELIMINACIÓN DE PCBs EN ACEITES MINERALES**

#### **Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en general en el campo de la ingeniería química y medioambiente y en particular se refiere a un procedimiento para la eliminación completa de cloro en contaminantes orgánicos policlorados presentes en hidrocarburos líquidos (por ejemplo, aceites minerales) por medio de un reactivo químico de transferencia electrónica (TE) en fase homogénea.

#### **Antecedentes de la invención**

La toxicidad asociada a los hidrocarburos líquidos contaminados con bifenilos policlorados (PCBs) es un arduo y ya conocido problema. Los PCBs eran ampliamente utilizados como fluidos dieléctricos en equipos eléctricos tales como transformadores y condensadores debido a sus excelentes propiedades dieléctricas. En los años setenta, sin embargo, se paró la producción de PCBs debido a su acumulación en tejido graso humano y a los informes que revelaban la alta toxicidad de estas sustancias a largo plazo. Los PCBs fueron entonces reemplazados por aceites minerales como fluidos dieléctricos. En estos aceites también se han encontrado cantidades residuales de PCBs. En estos momentos, el mantenimiento, operación y disposición de estos transformadores y aceites contaminados con PCBs está siendo estrictamente regulado en la mayoría de países (Unión Europea: <http://ec.europa.eu/environment/waste/pcbs/index.htm>; EEUU: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/index.htm>). Estas regulaciones requieren no sólo métodos más prácticos, sino más eficientes y seguros para la descontaminación de fluidos hidrocarbonados que contienen PCBs.

En la patente americana US 4,284,516, (una de las primeras patentes documentadas sobre el tema), Parker y sus colaboradores de la empresa Goodyear Tire&Rubber describieron un proceso basado en un metal alcalino

para la deshalogenación de bajas concentraciones (ppm) de bifenilos policlorados (PCBs) en un sustrato líquido contaminado. Dicho sustrato contaminado era puesto en contacto con un reactivo (preferentemente sodio-naftaleno en THF bajo atmósfera inerte) en una relación molar de 25 a 500 moles de reactivo por mol de haluro contaminante contenido en el sustrato líquido. Siguiendo este mismo procedimiento, se descloraron bifenilos policlorados (PCBs) puros y se convirtieron en sustancias inocuas para el medioambiente mediante reacción con sodio-naftaleno preformado también en un disolvente apropiado tipo éter, preferiblemente tetrahidrofurano en atmósfera inerte (US 4,326,090). La reacción procede rápidamente a temperatura ambiente y resulta efectiva en la eliminación sustancialmente completa de cloro de los PCBs.

Las patentes americanas US 4,417,977 y US 4,602,994 describen otros métodos que utilizan sodio u otros metales alcalinos, aunque no como reactivo de TE sino como agentes desprotonantes. En particular se han propuesto como procesos alternativos aquellos que consisten en el uso de polietilenglicolatos de sodio (NaPEG, así como otros alcoholatos de metales alcalinos) seguidos de extracción, o extracción más procesos de oxidación térmica. De este modo, la deshalogenación parcial de aceites contaminados con PCBs (aproximadamente 652 ppm de PCBs) se describió calentando a 125°C con NaPEG en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas. La mezcla inmiscible del aceite y el reactivo se separó y el análisis de la fase orgánica dio como resultado 27 ppm de PCBs. Los PCBs residuales se extrajeron de la fase del reactivo, calentando a 150°C en atmósfera de aire (21% O<sub>2</sub>) para eliminar el cloro orgánico remanente.

La compañía General Electric en la patente US 4,353,793 describe un método para el mismo propósito que utilizaba alcoholatos alcalinos de polietilenglicol monometileter, obteniendo como resultado la deshalogenación entre 3 y 5 veces más rápido que el NaPEG, y con un rango de temperaturas de reacción entre 90 y 120°C.

En el procedimiento descrito en la patente americana US 4,761,221 se bajó la temperatura a 85-90°C por medio de etilenglicol e hidruro de sodio mezclados *in situ* con el aceite en vacío o atmósfera de nitrógeno. Se han encontrado otras variantes en la bibliografía, incluyendo el uso de alcoholatos de un metal  
5 alcalino en DMSO (dimetilsulfóxido) u otros sulfóxidos (US 4,532,028).

En general, todos estos procesos basados en alcoholatos implican calentamiento intensivo para alcanzar la temperatura requerida para una reacción eficiente y el resultado en general es una eliminación incompleta del cloro orgánico del líquido tratado. Esto se puede prever dado el significativo  
10 descenso de la reactividad de los congéneres de los PCBs frente al alcoholato a medida que el PCB va siendo desclorado.

Volviendo al uso de metales alcalinos como reactivos ET, la patente US 4,592,844 describe el uso de sodio fundido. Los hidrocarburos que contienen PCBs y esencialmente libres de agua fueron mezclados con sodio metal y la  
15 mezcla se calentó a 130°C hasta que al análisis por cromatografía de gases dio menos de 2 ppm de PCBs. Este método utiliza unos 0,03 g de sodio por ppm de PCB por cada galón de hidrocarburo tratado.

La patente US 4,379,746 describe otro proceso de eliminación de PCBs con sodio usando una dispersión de sodio de tamaño de partícula 1-10  $\mu\text{m}$  en un  
20 rango de temperaturas de trabajo preferentemente entre 125 y 130°C.

La patente US 4,465,590 describe un proceso térmico similar de destrucción de PCBs en aceites con sodio líquido. Para este proceso, la cantidad de sodio usada es de 0.01 g de Na por cada ppm de PCB por litro.

La patente US 4,377,471, describe un proceso basado en la utilización de  
25 agentes de TE que ofrece la posibilidad de alcanzar la eliminación de PCBs sin la necesidad de preformar un reactivo organosódico. Según los autores este método consiste en:

- (1) adición directa al aceite en agitación bajo atmósfera inerte, de sodio metálico finamente dividido, un transportador de electrones soluble en el

aceite, seleccionado entre benzofenona, benzofenonas alquiladas, naftaleno, naftalenos alquilados, bifenilo y bifenilos alquilados, y un disolvente complejante aprótico seleccionado de entre tetrahidrofurano, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dimetil éter, etilenglicol dialquil éter oligomérico, dimetilformamida y hexametilfosforamida.

5

(2) continuar la agitación de la mezcla resultante hasta que el contenido de bifenilo policlorado de la mezcla se reduzca por debajo de 50 ppm.

Sin embargo, la gran mayoría de los procedimientos descritos en las patentes reportadas presentaba alguno de los siguientes problemas:

- 10 1. Los tiempos de reacción reportados con la adición directa de reactivos, son de entre 1 y 3 horas dependiendo del procedimiento específico usado.
2. El sodio metal, al reaccionar con el agua residual que pueda arrastrar el aceite mineral produce hidrógeno, aumentando el riesgo de explosión.
- 15 3. En relación a los agentes de TE, cuando se usa benzofenona, su cetilo (sal sódica del anión-radical) resultó ser *completamente inerte* frente a PCBs (50 ppm) en aceite mineral. El uso de naftaleno requiere una elevada proporción del reactivo preformado de TE (sodio-naftaleno) para la completa descloración. Los naftalenos alquilados o bifenilos  $\alpha$ -  
20 hidrogenados proporcionan aniones radicales inestables que evolucionan hacia reactivos inertes..
4. Las temperaturas de reacción superiores a 97.6°C (punto de fusión del sodio), a menudo cercanas a los 130°C, presentan la desventaja de que necesitan un gasto adicional de energía para calentar los fluidos,  
25 mayoritariamente mezclas de hidrocarburos, lo que supone un inconveniente desde el punto de vista de la seguridad y desde el punto de vista del uso eficiente de la energía.

Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento para la descloración de compuestos orgánicos policlorados en fluidos que solucione los problemas expuestos en el estado de la técnica.

## 5 **Descripción de la invención**

La presente invención soluciona los problemas presentados en el estado de la técnica mediante un reactivo de TE que es un complejo soluble en hidrocarburos. Se trata de la sal de sodio del monoanión/dianión de un hidrocarburo aromático policíclico, siendo bifenilo el que proporcionó los mejores resultados, coordinado con etilenglicol dialquil éter oligomérico. Por la mera acción de añadir este reactivo, el aceite mineral contaminado es automáticamente desclorado por debajo de los límites de detección (cromatografía gas-líquido con detector de captura electrónica) a temperatura ambiente. Como resultado del proceso se genera cloruro de sodio, que es inofensivo y se puede eliminar fácilmente del aceite.

Así pues la presente invención en un primer aspecto se refiere a un reactivo de transferencia electrónica que comprende un compuesto de fórmula general  $\text{Na}_x\text{B}$ ,

donde B es un hidrocarburo aromático policíclico,

20 x está comprendido entre 1 y 2,

y el compuesto de fórmula general I se encuentra coordinado con un agente quelante que lo solubiliza.

En una realización más en particular de la presente invención, el hidrocarburo aromático policíclico es bifenilo.

25 En una realización más en particular de la presente invención el agente quelante es un disolvente complejante del tipo etilenglicol dialquileter oligomérico. En una realización más en particular de la presente invención el

disolvente complejo de tipo etilenglicol dialquileter oligomérico es dietilenglicol dietileter.

En una realización más en particular de la presente invención el disolvente complejo de tipo etilenglicol dialquileter oligomérico es una mezcla 1:1 de  
5 dietilenglicol dietileter y dietilenglicol dibutileter.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso de descloración de compuestos orgánicos policlorados en fluidos que comprende la adición al fluido de una solución preformada que comprende el reactivo de transferencia electrónica tal y como se describe en la presente invención.

10 En una realización más en particular, el proceso de la presente invención se realiza a temperatura ambiente, en atmósfera inerte y en agitación.

En una realización más en particular de la presente invención, el material orgánico policlorado es mezclas de bifenilos policlorados, terfenilos policlorados, dibenzofuranos policlorados o dibenzodioxinas policloradas.

15 En una realización más en particular de la presente invención, el fluido es un aceite mineral.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de un reactivo de transferencia electrónica en fase homogénea tal y como se describe en la presente invención para la descloración de material orgánico policlorado en  
20 aceites minerales.

### **Descripción de las figuras**

En la Figura 1 se muestra el gráfico que representa la destrucción de clorobenceno (PhCl) en hexano a temperatura ambiente por la adición de  
25 pequeñas cantidades de reactivo ( $\text{Na}_x\text{B}$ ). De la pendiente, se obtiene un coeficiente estequiométrico de  $\alpha = 1.55 \pm 0.04$  ( $\alpha = 1/0.6442$ ,  $\text{rsd} = 2.8\%$ ). Los resultados combinados, expresados como la fracción en moles de clorobenceno remanente,  $n(\text{PhCl})/n_0(\text{PhCl})$ , frente a los equivalentes de

reactivo añadido,  $n(\text{Na}_x\text{B})/n_0(\text{PhCl})$ , se muestran en la Figura 1 y se corresponden con la ecuación 2.

En la Figura 2 se representa la cantidad de reactivo  $\text{Na}_x\text{B}$  1M (expresado como moles de  $\text{Na}_x\text{B}$ ,  $n_{\text{Na}_x\text{B}}$ ) necesaria para la completa eliminación del cloro orgánico de muestras de aceite contaminadas con  $791 \pm 92$  ppm de Aroclor 1260 de tamaño creciente (expresado en moles de cloro orgánico,  $n_{\text{Cl}}$ ). El gráfico representa el escalado de la descloración de aceite contaminado con 791 ppm de Aroclor 1260. Es lineal hasta los límites que se han estudiado. Mediante análisis por regresión lineal se ha obtenido una pendiente, o eficiencia, de  $n_{\text{Na}_x\text{B}}/n_{\text{Cl}} = 7.59 \pm 0.15$  mol  $\text{Na}_x\text{B}/\text{mol Cl}$ .

### **Explicación de la invención**

Por primera vez se preparó un *reactivo transportador de electrones soluble en hidrocarburos*, basado en aniones de bifenilo como sal sódica ( $\text{Na}_x\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) coordinado con un agente solvatante efectivo para proporcionar estabilidad así como solubilidad en el hidrocarburo. El agente complejante fue elegido entre una mezcla 1:1 de dietilenglicol dietileter (DEGDEE) y dietilenglicol dibutyleter (DEGDBE), o dietilenglicol dietileter (DEGDEE) solo. El primero mostró una ligera mejora en la solubilidad en hidrocarburos y funcionamiento, a expensas de un mayor coste. Mientras que disolventes de éteres pequeños como tetrahidrofurano o etilenglicol dimetyleter (glyme) fueron efectivos en favorecer la formación del anión, la solubilidad de estos complejos se vió reducida drásticamente en disolventes orgánicos. El uso de otros disolventes polares apróticos (tales como dimetilformamida o hexametilfosforamida) se descartó dado su excesivo precio y su toxicidad.

#### *Ejemplo 1: Preparación del reactivo ET*

El reactivo (en adelante  $\text{Na}_x\text{B}$ ) fue preparado por agitación de 0.460 g de sodio (Strem, dispersión al 40% en peso en aceite de parafina, 20 mmol; un exceso

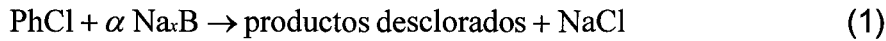


de un 10% puede ser añadido para el secado *in situ* de los disolventes si fuera necesario), 1.8 ml de dietilenglicol dietileter (DEGDEE), (Aldrich, 98%,  $d = 0.909 \text{ g ml}^{-1}$ , 10 mmol, valoración de Karl-Fisher: 0.1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.4 ml de dietilenglicol dibutyleter (DEGDBE), (Aldrich, 98%,  $d = 0.885 \text{ g ml}^{-1}$ , 10 mmol, valoración de Karl-Fisher: 0.09%  $\text{H}_2\text{O}$ ), y 1.550 g de bifenilo (Aldrich, 99.5%, 10 mmol) en tolueno (Merck, 99.5%,  $d = 0.87 \text{ g ml}^{-1}$ ) suficiente para alcanzar un volumen total de 10 mL bajo atmósfera inerte. Alternativamente, el DEGDEE (20 mmol) puede utilizarse sólo con resultados comparables. Se desarrolló algo de calor, lo que aumentó la temperatura de reacción unos pocos grados. La solución así preparada resulta de un azul intenso y de concentración aproximadamente 1M de reactivo  $\text{Na}_x\text{B}$ . Con el propósito de llevar a cabo estudios de reactividad precisos, la mezcla se centrifugó (1500 rpm, 2 min) o alternativamente se dejó reposar durante la noche; sólo se utilizó la fase líquida homogénea. Las pequeñas cantidades de sobrenadante (exceso de sodio) y el precipitado (hidróxido u óxido de sodio) se desecharon. El coeficiente estequiométrico  $x$  del reactivo  $\text{Na}_x\text{B}$  parece no ser un entero; se encuentra entre 1.4 y 1.6 de acuerdo con los estudios preliminares de valoración ácido-base y gravimetría de NaCl (en C. Melero, A. Guijarro, M. Yus, *Dalton Trans.* **2009**, 1286–1289 se describe la aparición de dianiones junto con monoaniones en otros sistemas metal-areno, como  $\text{LiN}$  y  $\text{Li}_2\text{N}$  ( $\text{N} = \text{naphthalene}$ ):

### Ejemplo 2: Actividad del reactivo de TE

Para determinar la actividad real del reactivo de TE descrito ( $\text{Na}_x\text{B}$ ), se llevaron a cabo reacciones de  $\text{Na}_x\text{B}$  (aprox. 1M) con varias disoluciones de clorobenceno ( $\text{PhCl}$ ) en medio orgánico (hexano) en un rango de concentraciones entre 0.1 y 1 M. Se monitorizó la destrucción de  $\text{PhCl}$  mediante análisis del  $\text{PhCl}$  remanente después de la adición de cantidades crecientes de reactivo de descloración  $\text{Na}_x\text{B}$ , de acuerdo con la ecuación 1. El conjunto de resultados, expresado como la fracción molar del clorobenceno remanente,  $n(\text{PhCl})/n_0(\text{PhCl})$ , frente a los equivalentes de reactivo añadido,

$n(\text{Na}_x\text{B})/n_0(\text{PhCl})$  fue representado de acuerdo con la ecuación 2. El análisis se llevó a cabo mediante cromatografía gas-líquido (GLC) con detector de ionización de llama (FID) usando *n*-decano como patrón interno.



$$5 \quad n(\text{PhCl})/n_0(\text{PhCl}) = 1 - \frac{1}{\alpha} n(\text{Na}_x\text{B})/n_0(\text{PhCl}) \quad (2)$$

A medida que se añade reactivo, la destrucción de PhCl parece seguir una tendencia aproximadamente lineal. Se obtiene un coeficiente estequiométrico  $\alpha \cong 1.55$  tras un análisis de regresión lineal.

El uso de clorobenceno en estos estudios no es casual. El clorobenceno tiene  
 10 mucha menor afinidad electrónica que cualquier otro PCB, de hecho, existe un gap considerable de 0.4-1.1 eV entre las afinidades electrónicas del PhCl (-0.2 eV) y los PCBs, cuyos están comprendidos en el rango de 0.2-0.9 eV (Wiley, J. R.; Chen, E. C. M.; Chen, E. S. D.; Richardson, P.; Reed, W. R.; Wentworth, W. E. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**,  
 15 307(1-2), 169-82). Como se mencionó anteriormente, esto supone mayores barreras cinéticas de TE, menores velocidades de reacción y en general menor reactividad que los PCBs. Este ensayo por tanto garantiza la destrucción completa de PCBs en el proceso. En la práctica, la reacción de  $\text{Na}_x\text{B}$  con PhCl se completa aparentemente durante el tiempo de adición/mezclado, por lo que  
 20 no hay diferencias apreciables en el tiempo de reacción comparado con otros PCBs.

### Ejemplo 3: Reacción de descloración de un aceite mineral

A una muestra agitada de 20.0 ml de aceite mineral ( $d = 0.865 \text{ g ml}^{-1}$  a  $27.5^\circ\text{C}$ ,  
 25 valoración de Karl-Fisher:  $<0.01\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) contaminada con Aroclor 1260 (791 ppm de PCBs, rsd 12%; análisis realizado bajo el protocolo European Standard EN 61619, *Insulating liquids. Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs). Method of determination by capillary column gas chromatography*. IEC

61619:1997), se añadieron cantidades crecientes de  $\text{Na}_x\text{B}$  (aprox. 1M) centrifugado bajo atmósfera inerte, hasta que el análisis cuantitativo mediante cromatografía de gases con detector de captura electrónica (GLC/ECD) dio resultados por debajo de 2 ppm de PCBs. El volumen de  $\text{Na}_x\text{B}$  consumido fue  
5 aproximadamente 1.8 ml. La misma reacción se escaló  $\times 0.5$ ,  $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 4$ ,  $\times 8$ , y  $\times 16$ , por lo que los volúmenes de aceite sometidos a descloración en experimentos independientes fueron 10, 20, 40, 80 y 160 ml.

La reacción es linealmente escalable a temperatura ambiente y sirve para eliminar de forma efectiva PCBs por debajo de los límites de detección (<2 ppm  
10 de PCBs, lo que se normalmente se considera el límite inferior de determinación cuantitativa de la norma EN 61619). La pendiente obtenida por análisis de regresión lineal por mínimos cuadrados ha sido definida como  $n_{\text{Na}_x\text{B}}/n_{\text{Cl}} = 7.59 \pm 0.15$  mol  $\text{Na}_x\text{B}$ /mol Cl. La principal fuente de error en  $n_{\text{Cl}}$  (barras de error horizontales) procede de la incertidumbre en la determinación  
15 de la concentración de PCB (rsd 12%), que se acumula al error de  $n_{\text{Na}_x\text{B}}$  (barras de error verticales), de acuerdo con la expresión lineal de la Figura 2. Como resultado de la fuerte correlación entre los datos en el eje de abcisas y ordenadas ( $R^2 = 0.9985$ ), el error estándar en la pendiente se mantiene pequeño (rsd 2%).

20 Finalmente, se debe realizar una comparativa del funcionamiento de los distintos métodos descritos en la bibliografía. Todos ellos utilizan sodio metálico como reactivo inicial clave de TE, por lo que la eficiencia del proceso se puede medir por el ratio de moles de sodio por mol de cloro orgánico necesario para completar la descloración, es decir,  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Cl}}$  (en mol Na/mol Cl).

25 Desafortunadamente, en muchos casos la descripción analítica de la muestra de aceite contaminada o la cantidad de reactivo usada es muy imprecisa y en algunos casos ambigua. La falta de información sobre la composición real de la mezcla de PCBs o la densidad del aceite no impide sin embargo hacer una estimación de la eficiencia. En los casos en que alguno de estos parámetros  
30 tuvo que ser estimado, se asimilaron a los valores de nuestra muestra de aceite

mineral. El posible error acumulado en la estimación de la densidad y/o una descripción imprecisa de la composición de los PCBs es  $\pm 15\%$ , lo que no altera las conclusiones principales (en un aceite de transformador típico, la densidad fluctúa en el rango  $0.85\text{-}0.89\text{ g mL}^{-1}$ , y las mezclas de PCBs típicas son Aroclor 1260, 1254, 1248, 1242, o sus marcas comerciales equivalentes Clophen, Phenclor, Pyralene, Kanechlor, Fenchlor, Delor or Sovol). En la patente de Parker y sus colaboradores (complejo de sodio-naftaleno en THF) quedó establecido experimentalmente que se necesitan cantidades enormes de reactivo para que el proceso de descloración se complete. Se describe un ratio molar de 25-500 mol Na/mol Cl para la eliminación efectiva de PCBs (83 ppm de un tipo de PCB no especificado) de una muestra de aceite contaminado. Norman, reportó 12 libras de sodio por cada 50 galones de aceite contaminado con 4500 ppm de PCB (usando una dispersión de sodio fundido a  $125\text{-}130^\circ\text{C}$ ). Esto es equivalente a 19.0 mol Na/mol Cl, asumiendo una densidad del aceite de  $0.865\text{ g mL}^{-1}$  y Aroclor 1260 como mezcla de PCBs (no especificada). Brown (sodio + naftaleno + DEGDME) reportó con precisión 0.15 g de sodio por cada 100 g de aceite contaminado con 100 ppm of PCBs en forma de Aroclor 1260. Esto equivale a 38.6 mol Na/mol Cl. Este experimento se acompañó de la observación de que la mezcla de reactivos y aceite se comportaba mejor y más rápido cuando el aceite se hacía pasar previamente por una columna (tamiz molecular Linde 4A) para secado, según los autores. Hemos estimado un valor de eficacia de 8.6 mol Na/mol Cl para este experimento. Se puede argumentar que la eliminación de agua ( $< 100\text{ ppm}$  en aceites) puede no ser sólo el único efecto del pretratamiento con la columna. Adams y sus colaboradores (sodio líquido a  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ ) reportaron el uso de 0.01 g de sodio por cada ppm de bifenilo policlorado por litro. Ni la composición específica de PCB ni la densidad se indicaron en el estudio, pero bajo las mismas premisas anteriores, esto equivale a 29.7 mol Na/mol Cl. Finalmente, el proceso descrito por Layman y otros, (sodio fundido a  $130^\circ\text{C}$ ) usa 0.03 g de sodio por ppm de PCB (de composición no especificada) por cada galón de hidrocarburo (de densidad desconocida) como fórmula general recomendada. Esto equivale a 23.6 mol

Na/mol Cl. Sorprendentemente, en un ejemplo particular esta eficiencia parece aumentar a 7.3 mol Na/mol Cl cuando aumenta el tamaño de la muestra a desclorar en las mismas condiciones (42.7 libras de sodio por 500 galones con 4179 ppm de PCB). La Tabla 1 da una visión concisa de los diferentes métodos descritos antes.

**Tabla 1.** Resumen de la eficiencia de los diferentes procesos de descloración basados en sodio de la bibliografía.

Autores	n° Patente	Reactivo	Temperatura (°C)	mol Na/mol Cl
Parker et al.	US 4,284,516	Na, N, THF	rt	25-500
Norman	US 4,379,746	dispersión de Na	125-130	19.0
Brown et al.	US 4,377,471	Na, N, DEGDME	rt	38.6 <sup>b</sup>
Adams et al.	US 4,465,590	Na líquido	120-130	29.7
Layman et al.	US 4,592,844	Na fundido	130	23.6 <sup>c</sup>
Guijarro et al.	esta patente	Na <sub>x</sub> B, DEGDDE	rt	7.6·x <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Eficiencia del reactivo  $n_{Na}/n_{Cl}$  en moles Na por mol de cloro orgánico. <sup>b</sup> Vea el texto para aceites pretratados. <sup>c</sup> Procedimiento general, ver texto. <sup>d</sup> Para el reactivo Na<sub>x</sub>B, asumiendo  $x = 1.55$  la eficiencia está estimada en ca. 11.8 mol Na/mol Cl.

El proceso de descloración descrito en la presente invención se basó en una reacción en fase homogénea de transferencia electrónica; éste fue el tipo de proceso más ventajoso. Esto se debió a que elimina los PCBs disueltos en un aceite mineral, y en particular elimina más rápido los congéneres más tóxicos

de la mezcla de PCBs. La reactividad de los diferentes congéneres no es estrictamente la misma frente al reactivo de TE. La transferencia electrónica es el paso determinante de la reacción y está directamente relacionado con la afinidad electrónica de los congéneres. Es posible determinar la afinidad electrónica de los PCBs mediante cálculos mecanocuánticos, y con este propósito se realizaron en este estudio. Como tendencia general, se observó que cuanto mayor era el grado de cloración del congénere mayor era la afinidad electrónica y por tanto mayor la velocidad de reacción. Con respecto a los parámetros geométricos, también se observó que algunos congéneres orto-sustituidos presentaban restricciones torsionales que impedían la coplanaridad entre ambos anillos. Afortunadamente, una mayor coplanaridad entre ambos anillos implicaba una mayor afinidad electrónica calculada, haciendo a los congéneres coplanares los más reactivos. Las conformaciones coplanares de los PCBs han sido relacionadas con un mayor grado de toxicidad entre especies isoméricas, dada la posibilidad de imitar la geometría plana de la TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina) altamente tóxica.

## REIVINDICACIONES

1. Reactivo de transferencia electrónica que comprende un compuesto de fórmula general I



5 donde B es un hidrocarburo aromático policíclico,

x está comprendido entre 1 y 2.

caracterizado porque el compuesto de fórmula general I se encuentra coordinado con un agente quelante.

2. Reactivo de transferencia electrónica según la reivindicación 1 donde el  
10 hidrocarburo aromático policíclico es bifenilo.

3. Reactivo de transferencia electrónica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente quelante es un disolvente complejante del tipo etilenglicol dialquileter oligomérico.

4. Reactivo de transferencia electrónica según la reivindicación 3, donde el  
15 disolvente complejante de tipo etilenglicol dialquileter oligomérico es dietilenglicol dietileter.

5. Reactivo de transferencia electrónica según la reivindicación 3, donde el disolvente complejante de tipo etilenglicol dialquileter oligomérico es una mezcla 1:1 de dietilenglicol dietileter y dietilenglicol dibutyleter.

20 6. Proceso de descloración de compuestos orgánicos policlorados en fluidos hidrocarbonados que comprende la adición al fluido de una solución preformada caracterizado porque comprende el reactivo de transferencia electrónica según cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

7. Proceso de descloración según la reivindicación 6, caracterizado porque se  
25 realiza a temperatura ambiente, en atmósfera inerte y con agitación.

8. Proceso de descloración según cualquiera de las reivindicaciones 6-7, donde el material orgánico policlorado es algún bifenilo policlorado, terfenilo

policlorado, dibenzofurano policlorado, dibenzodioxina policlorada, o una mezcla de los anteriores.

9. Proceso de descloración según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, donde el fluido es un aceite mineral.
- 5 10. Uso de un reactivo de transferencia electrónica en fase homogénea según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 para la descloración de un material orgánico policlorado en aceites minerales.



Figura 1

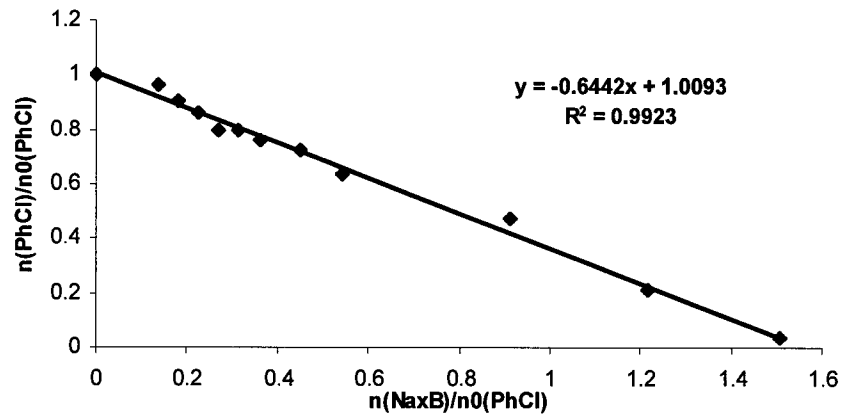
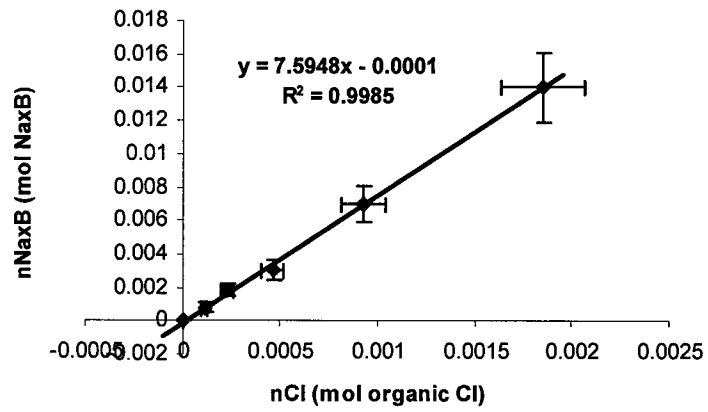


Figura 2





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100844

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.07.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **A62D3/34** (2007.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CA 1219203 A (MC-GRAW-EDISON CO.) 17.03.1987, ejemplos 1,5.	1-10
X	BROWN J. F. et al ; Chemical destruction of polychlorinated biphenyls in transformer oil, Detoxication hazard. waste, [Symp.] 1982, páginas 201-214, ver table 11.	1-10
X	Material safety database sheet, Sodium biphenyl, reagent, solution in diethylene glycol diethyl ether, 20.11.2008. Recuperado de Internet: <a href="http://fscimage.fishersci.com/msds/13906.htm">http://fscimage.fishersci.com/msds/13906.htm</a> > <a href="http://fscimage.fishersci.com/msds/13906.htm">http://fscimage.fishersci.com/msds/13906.htm</a>	1-4

#### 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  
09.10.2012

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

Página  
1/4

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

A62D

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, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.10.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 5	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-4, 6-10	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>

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	CA 1219203 A (MC-GRAW-EDISON CO.)	17.03.1987
D02	BROWN J.F. et al; Chemical destruction of polychlorinated biphenyls in transformer oil, Detoxication hazard. waste, [Symp.] 1982, páginas 201-214, ver tabla 11	
D03	Material safety database sheet, Sodium biphenyl, reagent, solution in diethylene glycol diethyl ether, 20.11.2008. Recuperado de Internet: <a href="http://fscimage.fishersci.com/msds/13906.htm">http://fscimage.fishersci.com/msds/13906.htm</a>	

**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 solicitud es un reactivo de transferencia electrónica que corresponde a la fórmula general I siendo B un hidrocarburo aromático policíclico y x está comprendido entre 1 y 2, y que se encuentra coordinado con un agente quelante. En la reivindicación dependiente 2 se especifica que dicho compuesto quelante es un disolvente complejante del tipo etilenglicol dialquíter oligomérico. También se reivindica un procedimiento de descloración de compuestos orgánicos policlorados en fluidos hidrocarbonados en el que se utiliza el reactivo de fórmula I con el disolvente quelante.

El documento D1 divulga un procedimiento para la extracción y medida de iones cloro procedentes de PCBs en aceites de transformadores que utiliza una solución de bifenilo de sodio en etilenglicol dietiléter para extraer los iones cloro. (ver ejemplos 1 y 5).

El documento D2 divulga un procedimiento de destrucción de bifenilos policlorados (PCBs) en aceite de transformadores que consiste en poner en contacto dicho aceite con un aducto de sodio con un compuesto policíclico como naftaleno o bifenilo en un solvente que puede ser dietilenglicol dietiléter o dimetilenglicol dimetiléter entre otros. (ver tabla II de la página 209).

El documento D3 divulga un reactivo formado por una solución de bifenilo de sodio en dietilenglicol dietiléter.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados, las reivindicaciones 1 a 4 y 6 a 10 de la presente solicitud no tienen novedad ni actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a la reivindicación 5, relativa al uso de una mezcla de dietilenglicol dietiléter y dietilenglicol dibutiléter como disolvente, carece de actividad inventiva ya que constituye, en ausencia de un efecto técnico inesperado, una mera selección de una alternativa posible de disolventes de tipo etilenglicol dialquíter oligomérico que un experto en la materia elegiría sin el ejercicio de actividad inventiva alguna. (Art. 8.1 LP).