(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 809 188**

(51) Int. CI.:

B09C 1/08 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
C01B 15/043 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/IL2012/000394**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093903**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12815840 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2794135**

(54) Título: **Proceso para la absorción o destrucción de contaminantes usando un reactivo acuoso**

(30) Prioridad:

20.12.2011 US 201161577894 P
18.06.2012 US 201261660819 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2021

(73) Titular/es:

YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM LTD. (100.0%)
Hi Tech Park Edmond J. Safra Campus Givat Ram
PO Box 39135
91390 Jerusalem, IL

(72) Inventor/es:

SASSON, YOEL;
STOIN, URI y
BARNEA, ZACH

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la absorción o destrucción de contaminantes usando un reactivo acuoso

La invención se refiere a la preparación de un reactivo acuoso basado en la generación *in situ* del anión radical superóxido ($O_2^{-\cdot}$), que se ha encontrado útil para diversas actividades medioambientales, como la destrucción de contaminantes orgánicos halogenados y también la eliminación de dióxido de carbono de los gases de combustión.

Los hidrocarburos halogenados de bajo peso molecular que son comúnmente producidos y utilizados por la industria química, p. ej., el tetracloruro de carbono y el diclorometano, se consideran entre los contaminantes más difíciles de eliminar de las aguas subterráneas y del suelo.

El dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero, formado principalmente por la combustión de combustibles fósiles, por ejemplo, en plantas generadoras de energía eléctrica. La combustión de combustibles fósiles es responsable de liberar cantidades masivas de dióxido de carbono a la atmósfera, lo que contribuye enormemente al fenómeno del calentamiento global. Se están realizando esfuerzos globales para eliminar el CO_2 de los gases de combustión antes de su liberación a la atmósfera.

Se sabe que el superóxido se puede formar a través de una reducción electroquímica de oxígeno *in situ* en disolventes apróticos para dar $O_2^{-\cdot}$. Roberts et al. [J. Am. Chem. Soc. 103, 712-714 (1981)] informaron de tal reacción, que tuvo lugar en dimetilformamida (DMF) y en sulfóxido de dimetilo (Me_2SO), donde el superóxido resultante reaccionó con compuestos de metano clorados, es decir, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 y CH_3Cl.

El superóxido también está disponible en forma de sus sales sólidas de metales alcalinos, p. ej., superóxido de potasio (KO_2) y superóxido de sodio (NaO_2), que son bastante estables en forma sólida cuando se mantienen en un ambiente seco. El documento WO 2008/113061 proporciona un método para eliminar el dióxido de carbono del escape de combustión, que comprende capturar el dióxido de carbono usando KO_2 sólido (es decir, en forma de gránulos) o KO_2 fundido.

El documento WO 02/40138 describe un proceso para eliminar los óxidos de nitrógeno de los gases de combustión, después de lo cual el gas se conduce a través de un depósito de peróxido para convertir algo de dióxido de carbono en carbonato. Se puede agregar una base al depósito para establecer el valor de pH del líquido en alrededor de 5 para permitir la disolución del carbonato.

L. Dubois et al. [Chemical Engineering and Technology, vol. 33, número 10, págs. 1601-1609, octubre de 2010] describen la absorción de H_2S y CO_2 en disoluciones que comprenden una baja concentración (es decir, hasta 1,0 M) de NaOH y H_2O_2.

Scott Elliott [Environ. Sci. Technol. 1990, 24 I, págs. 264-267] describe la hidrólisis del disulfuro de carbono en una disolución alcalina acuosa en presencia de peróxido de hidrógeno.

El documento US 2007/0269358 describe un proceso para absorber cloro de una mezcla gaseosa que contiene cloro y dióxido de carbono, que comprende, en una primera etapa, poner en contacto la mezcla gaseosa con una primera disolución acuosa que comprende una base y un agente reductor, y en una segunda etapa, poner en contacto la mezcla intermedia gaseosa obtenida con una segunda disolución acuosa que comprende una base y un agente reductor. La base reacciona con el dióxido de carbono para formar una sal de carbonato, después de lo cual el agente reductor reduce el cloro simultáneamente a la liberación de CO_2.

El documento DE 10 2008 058 114 A1 se refiere a un proceso para purificar gas crudo (biogás) mediante la eliminación de sustancias no deseadas como el H_2S y NH_3.

El documento US 6 365 099 B1 describe un proceso y un sistema para reducir contaminantes olorosos en sistemas de recolección de aguas residuales.

Recientemente se ha hallado que una disolución acuosa que comprende peróxido de hidrógeno y una base (p. ej., hidróxido alcalino) puede usarse para la absorción de dióxido de carbono de los gases de combustión. Bajo ciertas condiciones, el hidróxido de sodio (o potasio) y el peróxido de hidrógeno reaccionan para producir *in situ* el anión superóxido altamente reactivo, que a su vez reacciona rápidamente con dióxido de carbono para proporcionar una sal de carbonato.

También se ha hallado que cuando la disolución acuosa mencionada anteriormente que comprende peróxido de hidrógeno y una base (p. ej., hidróxido alcalino) se pone en contacto con compuestos orgánicos halogenados en presencia de un catalizador de transferencia de fase, entonces el contaminante sufre una rápida mineralización.

Por lo tanto, la presente invención se dirige principalmente a un proceso para tratar un medio mediante la eliminación o destrucción de una o más sustancias no deseadas presentes en dicho medio, que comprende combinar peróxido de hidrógeno y una fuente de hidróxido en una disolución acuosa en una relación molar de 1,2:1 a 2:1 (H_2O_2:OH^-) para formar superóxido, en donde el hidróxido se agrega a la disolución acuosa a una concentración no inferior a 1,5 M, y pone la disolución resultante que contiene superóxido en contacto con dicho medio. Cabe señalar que, en algunas

circunstancias, el medio consiste únicamente en la sustancia no deseada que se va a destruir. En otras palabras, en estas circunstancias, la sustancia no deseada constituye el medio en sí.

El peróxido de hidrógeno se aplica en el proceso en forma de una disolución acuosa a una concentración que preferiblemente no es inferior a 10 M, p. ej., entre 10 M y 30 M. Las fuentes de hidróxido adecuadas para usar son de hidróxido alcalino, p. ej., hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, siendo el hidróxido de sodio el más preferido. Se combinan *in situ* el peróxido de hidrógeno y la fuente de hidróxido en el lugar de tratamiento, de modo que la disolución acuosa que contiene el superóxido resultante puede usarse casi instantáneamente, p. ej., preferiblemente dentro de un período de tiempo de no más de un minuto, e incluso más preferiblemente dentro de menos de cinco segundos, p. ej., dentro de un segundo, después de la formación de la disolución. Para este propósito, la fuente de hidróxido se puede agregar como un sólido a la disolución acuosa de H_2O_2 mediante agitación. Sin embargo, generalmente se prefiere disolver la fuente de hidróxido en una disolución separada y después mezclar juntos el H_2O_2 y las soluciones de hidróxido, tras lo cual se pone en contacto la corriente combinada con el medio contaminado con contaminante. También es posible inyectar dos corrientes separadas que consisten en disoluciones de hidróxido y H_2O_2 acuoso y en el medio contaminado con contaminante.

En cualquier caso, las concentraciones y cantidades relativas de los dos reactivos se ajustan adecuadamente de modo que la reacción dé como resultado la formación *in situ* del anión radical superóxido O_2^{-}. Mediante la siguiente secuencia de reacciones:

$$(I)\ 2MOH + H_2O_2 \rightarrow M_2O_2 + 2H_2O$$

$$(II)\ M_2O_2 + 2H_2O_2 \rightarrow 2MO_2 + 2H_2O$$

en donde M denota el metal alcalino, p. ej., sodio o potasio. Para este fin, la fuente de hidróxido y el peróxido de hidrógeno se combinan en una disolución acuosa, con la concentración de hidróxido añadida a la disolución no inferior a 1,5 M, preferiblemente no inferior a 1,9 M, p. ej., en el intervalo de 2,25 a 20,0 M, y más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 9,0 M. La relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el ion hidróxido combinados en la disolución está en el intervalo de 1,2:1 a 2:1, preferiblemente con una relación de al menos 1,4:1, p. ej., de 1,4:1 a 1,6:1, y particularmente alrededor de 1,5:1, siendo especialmente preferido. En estas condiciones, el pH de la disolución acuosa formada es preferiblemente mayor que 10.0, más preferiblemente mayor que 11.0 y con la máxima preferencia mayor que 12.0, p. ej., de 10.5 a 12.5, y se forma una cantidad viable de la especie de superóxido activo en la disolución, de modo que la disolución pueda servir para la purificación de un medio contaminado con contaminantes.

La formación del superóxido en la disolución puede confirmarse mediante espectroscopía infrarroja. La frecuencia de estiramiento IR característica de la especie O_2^{-} tiene una longitud de onda de aproximadamente 1108 cm^{-1} [véase: L. Andrews, *Infrared Spectrum, Structure, Vibrational Potential Function, and Bonding in the Lithium Superoxide Molecule* LiO_2, Journal of Chemical Physics, 1969, volumen 50, número 10; Lester Andrews, *Infrared Spectra and Bonding in the Sodium Superoxid and Sodium Peroxide Molecules*, The Journal of Physical Chemistry, 1969, volumen 78, número 11] Los métodos alternativos para la identificación de superóxido se basan en la espectroscopía Raman y la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR, según sus siglas en inglés).

La disolución acuosa que contiene superóxido, preparada como se indica anteriormente, puede utilizarse para la purificación de diferentes tipos de medios contaminados con contaminantes. Los contaminantes que pueden eliminarse o destruirse mediante el proceso de la invención generalmente pueden considerarse electrófilos. Las aplicaciones ejemplares se describirán por separado en los pasajes que siguen.

Una primera aplicación se refiere a la absorción de CO_2 de corrientes gaseosas, p. ej., el medio contaminado con contaminante es una mezcla gaseosa que necesita ser purificada por medio de la eliminación de dióxido de carbono. El anión superóxido reacciona rápidamente con dióxido de carbono para proporcionar una sal de carbonato:

$$(III)\ 2MO_2 + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 1{,}5O_2$$

Cabe señalar que la velocidad de reacción del anión superóxido con CO_2 es tres órdenes de magnitud más rápida que la reacción de este último con el anión hidróxido:

$$(IV)\ CO_2 + 2MOH \rightarrow M_2CO_3 + H_2O$$

Según el proceso de la invención, una mezcla gaseosa que comprende dióxido de carbono, p. ej., gases de combustión formados por la combustión de combustibles fósiles en plantas generadoras de energía eléctrica, se pone en contacto con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y la sal de hidróxido, tal como se indica en las reivindicaciones. El contacto tiene lugar en un contactor de gas-líquido, p. ej., una estructura vertical adecuada conocida en la técnica, a saber, en una torre o columna, en la que se permite un flujo ascendente de gases para purificar y una contracorriente de un líquido descendente para su mezcla, como se describe con más detalle a continuación.

La absorción de dióxido de carbono por el anión superóxido se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de temperatura, p. ej., en el intervalo de 5 a 80 °C, p. ej., de 20 a 60 °C, y adecuadamente a temperatura ambiente (de 20 a 25 °C), a un valor de pH de no menos de 10, p. ej., en el intervalo de 10,5 a 12,5.

Como se señaló anteriormente, el dióxido de carbono se convierte en una sal de carbonato alcalino (Na_2CO_3 o K_2CO_3), que puede tratarse posteriormente con hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$] para regenerar el correspondiente hidróxido alcalino simultáneamente con la formación del carbonato de calcio fácilmente separable e insoluble en agua ($CaCO_3$) Este último puede tratarse para obtener hidróxido de calcio.

La descripción que sigue se refiere a la Figura 1, que ilustra un aparato depurador de gases de combustión que es adecuado para eliminar dióxido de carbono de los gases de combustión, de acuerdo con el proceso de la invención. El aparato comprende un contactor de gas-líquido (1), que generalmente tiene la forma de una torre de absorción posicionada verticalmente, a través de la cual fluye una corriente gaseosa en una dirección ascendente y entra en contacto con una contracorriente de líquido descendente. Por ejemplo, el contactor de gas-líquido que proporciona el contacto entre el CO_2 y la disolución que contiene superóxido es una torre depuradora compacta o una torre de rociado. El gas de combustión (2), que generalmente comprende de aproximadamente el 1 % al 50 % de dióxido de carbono, p. ej., aproximadamente el 12 % de dióxido de carbono, se introduce en la torre a través de un tubo de entrada conectado al perímetro de la torre. Se hace que el gas de combustión fluya hacia arriba a través de la torre usando una bomba (3) que puede funcionar con una producción de aproximadamente 0,1 a 5 000 000 m^3/hora. Antes de ser introducido en la torre, el gas de combustión pasa a través de un intercambiador de calor (4) donde su temperatura se reduce a menos de 150 °C, p. ej., aproximadamente de 70 a 150 °C.

El material de compactado que aumenta el área de contacto entre las corrientes gaseosas y líquidas se monta convencionalmente dentro de la torre. Por ejemplo, la torre puede tener un conjunto de relleno colocado en el mismo, cuyo conjunto tiene la forma de una matriz tridimensional compuesta por una pluralidad de rejillas espaciadas entre sí y dispuestas en planos perpendiculares para formar espacios esencialmente cúbicos entre ellas, y dentro de tales espacios se introduce material fibroso. En su funcionamiento, la corriente gaseosa a purificar y el absorbente líquido se ponen en contacto íntimo dentro de las superficies hechas por dicho material fibroso, superficies que están siendo soportadas por medio de dicho conjunto de relleno dentro de la torre. La torre de rociado está equipada con una pluralidad de cabezales de rociado (no mostrado) montados en el espacio interno de la torre.

La disolución que contiene superóxido se produce permitiendo que una disolución concentrada de hidróxido y una disolución concentrada de peróxido de hidrógeno reaccionen en una cámara de mezcla (7), como se describe en adelante. Se prepara una disolución concentrada de hidróxido *in situ* mediante la adición continua o periódica de una sal de hidróxido sólido, tal como hidróxido de potasio o sodio, a una primera cámara de mezcla (5), dentro de la cual se permite que fluya el agua, disolviendo así la sal. La disolución concentrada de hidróxido y una disolución acuosa concentrada de peróxido de hidrógeno se bombean por separado desde la cámara de mezcla (5) y el depósito (6), respectivamente, hacia una segunda cámara de mezcla (7), en donde el anión superóxido se forma a través de las reacciones (I) y (II) mencionadas anteriormente. Las concentraciones y caudales relativos de las dos corrientes separadas de hidróxido y peróxido de hidrógeno se ajustan de manera que la concentración resultante de hidróxido en la cámara de mezcla, antes de la formación de superóxido, sea superior a 1,5 M, preferiblemente entre 1,6 y 20 M, y más preferiblemente entre 6 y 9 M, y la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el hidróxido alcalino sea preferiblemente de aproximadamente 3:2. La concentración resultante de superóxido en la cámara de mezcla está, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 6 M. La disolución que contiene superóxido se dirige desde la cámara de mezcla hacia la sección superior de la torre usando una bomba (8) y se dispersa en la sección interna de la torre a través de los cabezales de rociado (no mostrado). La mezcla acuosa fluye hacia abajo debido a la fuerza de la gravedad, entra en contacto con el gas de combustión y absorbe el dióxido de carbono.

Una vez sometido a la operación de depurado en la torre de absorción, el flujo ascendente, esencialmente de gases de combustión libres de CO_2 y enriquecidos con oxígeno, se libera a la atmósfera a través de una abertura de salida de gas (9) posicionada en la sección superior de la torre de absorción. Se puede montar un separador de gotas (no mostrado) en la sección superior de la torre, de modo que el gas que se permite escapar de la torre quede libre de neblina. Alternativamente, el gas de combustión depurado, que generalmente contiene alrededor del 12 % de oxígeno, puede dirigirse de vuelta a la planta de combustión (no mostrado) para facilitar el proceso de combustión.

La disolución acuosa se recoge en el fondo de la torre y se dirige por medio de una tubería (10) a través de una centrífuga (11) en donde la sal de carbonato sólido se separa de la disolución acuosa. Posteriormente, el exceso de agua, formado durante la reacción del hidróxido y el peróxido de hidrógeno y agregado al aparato con la adición de peróxido de hidrógeno, se descarga a través de una abertura de salida (12) mediante el uso de una bomba (13), para mantener un volumen constante de disolución de absorción acuosa dentro del aparato. La disolución de absorción acuosa (agua) se recicla a través de cámaras de mezcla (5) y (7) mediante el uso de una bomba (14), de vuelta a la sección superior de la torre de depurado.

El caudal continuo de la disolución acuosa reciclada dentro del aparato, así como las velocidades de adición al aparato de la disolución concentrada de peróxido de hidrógeno y la fuente de hidróxido, se ajustan preferiblemente de modo que la absorción de dióxido de carbono alcance más del 50 %, preferiblemente más de 90 % y con la máxima preferencia más del 95 %, mientras se mantiene una cantidad mínima de ion superóxido en el agua descargada (12), a saber, menos de 1 M, y preferiblemente menos de 0,1 M.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo en un modo operativo continuo, en donde se alimentan continuamente corrientes separadas de disolución de hidróxido alcalino y una disolución de peróxido de hidrógeno a

la cámara de mezcla (7) del aparato de la Figura 1. En otra realización de la invención, el proceso de absorción de dióxido de carbono es semicontinuo. Según la última realización, la fuente de hidróxido y de peróxido de hidrógeno se agrega periódicamente al aparato, permitiendo la formación del anión superóxido, mientras que el absorbente acuoso se recicla continuamente a través del aparato. La frecuencia de adición del H_2O_2 y el OH^- se ajusta para permitir que el anión superóxido formado reaccione con dióxido de carbono.

Es posible, como alternativa a la adición continua o semicontinua de sal de hidróxido al aparato, recuperar la sal de hidróxido utilizada en todo el proceso mediante el siguiente método. La sal de carbonato formada después de la reacción entre el dióxido de carbono y el superóxido de sodio/potasio (véase la ecuación III anterior) se separa del medio de absorción acuoso y luego se mezcla con hidróxido de calcio, preferiblemente en una cantidad estequiométrica. El hidróxido de calcio reacciona con la sal de carbonato para regenerar el hidróxido de sodio/potasio mediante la siguiente reacción:

(V) $M_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2MOH + CaCO_3$

en donde M denota sodio o potasio. El carbonato de calcio precipita mientras la sal de hidróxido regenerada se recicla nuevamente al medio de absorción.

En vista del hecho de que puede existir parte del carbonato de sodio/potasio en formas hidratadas, p. ej., en forma de termonatrita [$Na_2CO_3\ H_2O$] o trona [$Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$], el rendimiento del hidróxido de sodio/potasio recuperable puede disminuir gradualmente. Para compensar la pérdida de este rendimiento, se puede añadir una cantidad adecuada de hidróxido de sodio/potasio al aparato a través de la cámara de mezcla (5) de forma continua o semicontinua.

El carbonato de calcio sólido formado simultáneamente con la recuperación de hidróxido de sodio/potasio puede separarse (p. ej., por filtración) y descargarse. Alternativamente, puede calentarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 800 a 1000 °C, y preferiblemente 900 °C, a la presión atmosférica para proporcionar óxido de calcio y dióxido de carbono liberado.

(VI) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

El óxido de calcio reacciona rápidamente con agua para regenerar el hidróxido de calcio:

(VII) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

El hidróxido de calcio regenerado así formado puede reutilizarse para la regeneración de hidróxido de sodio/potasio como se describió anteriormente. La química del proceso de absorción de dióxido de carbono de la invención, incluida la regeneración de hidróxido de sodio/potasio, se ilustra esquemáticamente en la Figura 3.

Una segunda aplicación de la disolución acuosa que contiene superóxido utilizada en el proceso de la invención se refiere a la destrucción de contaminantes orgánicos halogenados. El término "contaminante orgánico halogenado" incluye hidrocarburos alifáticos sustituidos con halógeno, p. ej., alcanos y alquenos C1-C3 halogenados (especialmente compuestos de etileno y metano y etano halogenados, a saber, CH_iX_j en donde X es independientemente Cl, Br o I, $j \geq 1$ e $i + j = 4$ y $C_2H_kX_m$ en donde X es independientemente Cl, Br o I, $m \geq 1$ y $k + m = 4$ o 6, incluidos los compuestos mixtos sustituidos con halógeno) y también los hidrocarburos cíclicos sustituidos con halógeno, incluidos hidrocarburos aromáticos, p. ej., el anillo de benceno sustituido con uno o más átomos de halógeno. El proceso es especialmente útil para la destrucción de hidrocarburos clorados, lo que permite al menos la transformación del contaminante a un estado medioambientalmente más benigno, y más preferiblemente, la mineralización del contaminante (la mineralización es particularmente factible con respecto al metano mono y polihalogenado).

El proceso puede aplicarse para la destrucción de contaminantes orgánicos halogenados a granel, es decir, el líquido orgánico denso inmiscible en agua que consiste esencialmente en contaminante halogenado se trata con la disolución que contiene superóxido. En estas circunstancias, el medio consiste únicamente en la sustancia no deseada que se destruirá. Sin embargo, el proceso también puede aplicarse para destruir el contaminante orgánico halogenado cuando está presente como un componente menor que contamina un segundo líquido orgánico, para purificar y reciclar dicho segundo líquido.

En ambos casos, la disolución acuosa que contiene superóxido, generada *in situ*, se pone en contacto con el contaminante orgánico halogenado en condiciones ambientales en presencia de un catalizador de transferencia de fase (PTC, según sus siglas en inglés). Las reacciones ejemplares que demuestran la mineralización completa de dos contaminantes por medio de la disolución acuosa utilizada en el proceso de la invención están dadas por los siguientes dos conjuntos de ecuaciones químicas:

(1) $2MOH + H_2O_2 \rightarrow M_2O_2 + 2H_2O$

(2) $M_2O_2 + 2H_2O_2 \rightarrow 2MO_2 + 2H_2O$

(3) $CH_3X + 2MO_2 \xrightarrow{PTC} CO_2 + MOH + MX + H_2O$

(4) $CO_2 + 2MO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 1{,}5O_2$

De tal manera que la mineralización del haluro de metilo viene dada por:

(5) $CH_3X + 3MOH + 6H_20_2 \text{—PTC}\rightarrow M_2CO_3 + MX + 1{,}5O_2 + 9H_2O$

En cuanto al tetrahalometano, p. ej., tetraclorometano, se aplican las siguientes ecuaciones:

(1') $2MOH + H_2O_2 \rightarrow M_2O_2 + 2H_2O$

(2') $M_2O_2 + 2H_2O_2 \rightarrow 2MO_2 + 2H_2O$

(3') $CX_4 + 2MO_2 \text{—PTC}\rightarrow CO_2 + X_2 + O_2 + 2MX$

(4') $CO_2 + 2MO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 1{,}5O_2$

La mineralización total del (tetra)haluro de metilo está por lo tanto dada por:

(5') $CX_4 + 4MOH + 6H_20_2 \text{—PTC}\rightarrow M_2CO_3 + 2MX + X_2 + 2{,}5O_2 + 8H_2O$

Los catalizadores de transferencia de fase que son adecuados para su uso en las reacciones expuestas anteriormente se componen de un catión que contiene nitrógeno, p. ej., un catión de amonio cuaternario, a saber, $N^+R_1R_2R_3R_4$ en donde cada uno de R_1, R_2, R_3 y R_4 es independientemente un grupo alquilo C1-C18 (preferiblemente alquilo de C1-C12, que puede ser lineal o ramificado, con la máxima preferencia: lineal) y un contraanión, que es desplazable por el superóxido, p.ej., el anión haluro (designado en el presente documento como "Hal^-").

Se prefieren especialmente las sales de amonio cuaternario de la fórmula $N^+CH_3[(CH_2)_kCH_3]_3\ Hal^-$, en donde k es al menos 5, p. ej., entre 5 y 9, y Hal es cloruro o bromuro. Como ejemplo de esta subclase preferida de sales de amonio cuaternario, se puede mencionar el haluro de metiltrioctilamonio (k = 7), que está disponible comercialmente en forma de su sal de cloruro como Aliquat 336.

Otros ejemplos incluyen sales de las siguientes fórmulas:

$N^+(CH_3)_2[(CH_2)_kCH_3]_2Hal^-$, tal como bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB);

$N^+(CH_3)_3[(CH_2)_kCH_3]\ Hal^-$, tal como bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB); y

$N^+[(CH_2)_kCH_3]_4\ Hal^-$, tal como bromuro de tetraoctilamonio (TOAB).

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, el hidróxido alcalino, el catalizador de transferencia de fase y el contaminante (o el líquido orgánico contaminado con contaminante) se mezclan vigorosamente en un tanque adecuado, como se muestra, por ejemplo, en la Figura 12, que ilustra un aparato para llevar a cabo el proceso de la invención para la destrucción de contaminantes orgánicos halogenados a granel. En la realización específica mostrada en la Figura 12, se demuestra la destrucción del tetracloruro de carbono (abreviado como "CTC"). Sin embargo, también se puede usar un aparato similar para descontaminar un líquido orgánico en el que el contaminante halogenado está presente como un componente menor.

Como se muestra en la Figura 12, el CTC (31) se alimenta por medio de una bomba (32) en una cámara de reacción (33). Se prepara una disolución concentrada de hidróxido *in situ* mediante la adición continua o periódica de sal de hidróxido sólido, tal como hidróxido de sodio o potasio (38), en un primer reactor (37) a través del cual se permite que el agua fluya continuamente por medio de una bomba (39), disolviendo así la sal. La disolución concentrada de hidróxido y una disolución acuosa concentrada de peróxido de hidrógeno (35) fluyen hacia un segundo reactor (36), en donde el anión superóxido se forma a través de las reacciones (I) y (II) mencionadas anteriormente. Las concentraciones y caudales relativos de las dos corrientes separadas de hidróxido y peróxido de hidrógeno se ajustan de manera que la concentración resultante de hidróxido en la cámara de mezcla, antes de la formación de superóxido, sea superior a 1,5 M, preferiblemente entre 1,6 y 20 M, y más preferiblemente entre 6 y 9 M, y la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el hidróxido alcalino es preferiblemente de aproximadamente 3:2. La concentración resultante de superóxido en el reactor (36) está, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 6 M. La disolución que contiene superóxido fluye desde el reactor (36) hacia la cámara de reacción (33) por medio de la bomba (34). La línea de alimentación (311) se utiliza para inyectar cantidades adecuadas de una disolución del catalizador de transferencia de fase (PTC) en la cámara de reacción (33), donde la disolución acuosa y el CTC se mezclan vigorosamente en presencia del PTC. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que el ion haluro del catalizador de transferencia de fase de sal de amonio cuaternario es desplazado por el anión superóxido, con lo que el superóxido se extrae al medio orgánico miscible en agua, donde exhibe una naturaleza nucleófila extremadamente potente y reacciona rápidamente, p. ej., en minutos, en condiciones ambientales con los compuestos halogenados de bajo peso molecular. La cantidad de catalizador de transferencia de fase es al menos 1 % en moles con respecto al compuesto halogenado que se va a destruir, p. ej., del 1 al 10 % en moles, preferiblemente del 4 al 6 % en moles, p. ej., alrededor del 5 % en moles.

El aparato que se muestra en la Figura 12 está provisto de dos líneas de descarga, a través de las cuales los productos

de reacción se extraen de la cámara de reacción (33). Una mezcla gaseosa que comprende oxígeno y cloro producido por la reacción se libera a la atmósfera (317). Durante la desaparición del denso contaminante orgánico halogenado (es decir, el CTC), una mezcla acuosa que contiene las sales formadas en la reacción (es decir, Na_2CO_3 y NaCl) es recogida gradualmente en el fondo de la cámara de reacción (33). Esta mezcla acuosa también contiene el PTC en forma de una capa separada dispuesta sobre la superficie del agua. La mezcla acuosa se descarga (310) desde la cámara de reacción y es transportada a un separador (313). En el separador, la capa de PTC se elimina de la fase acuosa mediante procedimientos conocidos en la técnica y se recicla, es decir, se dirige de nuevo a la cámara de reacción (33) a través de la línea de alimentación (311). La fase acuosa entonces se puede tratar para recuperar el cloruro de sodio soluble en agua y las sales de carbonato de sodio parcialmente insolubles (315). Después de la separación de las sales, el agua, que se forma durante la reacción del hidróxido y el peróxido de hidrógeno y se agrega al aparato con la adición de peróxido de hidrógeno, se extrae mediante el uso de una bomba (314) y se recoge en un tanque adecuado (316). El agua se recicla a través de reactores (37) y (36) mediante el uso de una bomba (39).

Una tercera aplicación de la disolución acuosa que contiene superóxido se relaciona con métodos de recuperación medioambiental, p. ej., para tratar suelos contaminados. La introducción de la combinación de peróxido de hidrógeno e hidróxido alcalino en suelo contaminado, para la oxidación química *in situ* de los desechos orgánicos tóxicos y persistentes, puede lograrse mediante sistemas de inyección adecuados, ajustando la presión de inyección, así como la profundidad de inyección para aumentar la eficiencia de la descontaminación. Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso de recuperación de un lugar, que comprende inyectar una primera corriente de disolución de peróxido de hidrógeno y una segunda corriente de hidróxido alcalino acuoso, o una corriente combinada de ambos, en un lugar contaminado con contaminantes orgánicos halogenados (p. ej., suelo) de modo que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el ion hidróxido está en el intervalo de 1,2:1 a 2:1, preferiblemente con una relación de al menos 1,4:1, p. ej., de 1,4:1 a 1,6:1, y especialmente 1,5:1, siendo la máxima preferencia. La concentración del peróxido de hidrógeno y el hidróxido alcalino en la corriente acuosa combinada es como se ha establecido anteriormente. El peróxido de hidrógeno y el ion hidróxido se administran y distribuyen por toda la región a tratar. Cabe señalar que después del tratamiento, el pH del suelo es alcalino. El pH del suelo puede restablecerse fácilmente a un rango aceptable para los usos agrícolas mediante la adición de uno o más ácidos, tales como el ácido nítrico y el ácido fosfórico. Esta adición da como resultado no solo la neutralización del pH del suelo, sino también el enriquecimiento del suelo con fertilizantes útiles. La recuperación del suelo según la invención permite la mineralización de compuestos de metano polihalogenados (clorados), sin dejar productos nocivos, o, al menos, permite la transformación del contaminante en una sustancia más benigna.

En las Figuras:

La Figura 1 ilustra un aparato de depurado adecuado para llevar a cabo la absorción de CO_2 a partir de una mezcla gaseosa.

La Figura 2 ilustra la configuración experimental empleada en el trabajo experimental con respecto a la absorción de CO_2.

La Figura 3 es una ilustración esquemática del proceso de absorción de CO_2, incluida la regeneración de hidróxido de sodio.

La Figura 4 muestra los espectros IR de una disolución de absorción acuosa que comprende hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la absorción de CO_2 por una disolución acuosa de hidróxido en presencia y ausencia de H_2O_2, graficado versus tiempo.

La Figura 6 es un gráfico que representa la eficiencia de la absorción de CO_2 por NaO_2 en comparación con NaOH y MEA.

La Figura 7 es un gráfico que ilustra la dependencia de la temperatura de la absorción de CO_2 por el anión superóxido.

La Figura 8 es un gráfico que ilustra la absorción de CO_2 por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y diferentes sales de hidróxido.

La Figura 9 es un gráfico que representa la absorción de CO_2 a diferentes concentraciones de hidróxido.

La Figura 10 es un gráfico que muestra la absorción de CO_2 a diversas relaciones molares de peróxido:hidróxido.

La Figura 11 ilustra un método para reciclar el hidróxido utilizado en el proceso de absorción de CO_2.

La Figura 12 ilustra un aparato para llevar a cabo la destrucción del CCl_4 mediante el proceso de la invención.

La Figura 13 muestra el grado de destrucción del CCl_4 en función del agente de mineralización.

La Figura 14 muestra el grado de destrucción del CH_3I en función del agente de mineralización.

La Figura 15 es un diagrama de barras que ilustra el efecto de la presencia de un catalizador de transferencia de fase en la destrucción del contaminante halogenado.

La Figura 16 demuestra la destrucción del clorobenceno.

Ejemplos

Materiales

Se adquirieron cilindros de dióxido de carbono gaseoso al 30 % (p/p) en nitrógeno del proveedor de gas Maxima, de Israel.

Los cilindros de dióxido de carbono gaseoso al 100 % fueron adquiridos del proveedor de gas Mushilion, de Israel.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % se adquirió de Bio Lab Ltd., Israel.

Los componentes: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de rubidio, monoetanolamina (MEA), alquenos y alcanos halogenados (p. ej., yoduro de metilo, tetracloruro de carbono, bromotriclorometano), Aliquat 336, CTAB, DDAB y TOAB fueron adquiridos de Sigma Aldrich Ltd., Israel.

Mediciones

Los estudios de cromatografía de gases (GC) se realizaron utilizando GC con el detector FID Famewax™ (30 m x diámetro interior de 0,32 mm x 0,25µm), fabricado por Resteck Ltd., EE. UU.

Los estudios FTIR se realizaron con Peact IR 4000, fabricado por Metler.

Los estudios de DRX (siglas en español) se realizaron con un difractómetro de rayos X, con un intervalo: 110° <2θ> 168°, y con el módulo D8 Advance de Bruker AXS.

La concentración de CO_2 se determinó utilizando un analizador de gases fabricado por Emproco Ltd., Israel.

Configuración de la medición de absorción de CO_2

La configuración experimental utilizada en los siguientes ejemplos se muestra esquemáticamente en la Figura 2. Se hizo fluir CO_2 a través de un medidor de flujo (22) a un caudal de 1 l/minuto hacia una trampa de gases (24) cargada con la disolución absorbente acuosa, que fue agitada continuamente mediante un agitador magnético (23) La fuente de CO_2 era CO_2 de tipo comercial al 100 % o CO_2 de tipo comercial al 30 % (p/p) en un cilindro de nitrógeno gaseoso (21). El tiempo de contacto entre el CO_2 y la disolución absorbente en la trampa de gases fue de aproximadamente 0,01 segundos. Los gases que salen de la trampa de gases fueron dirigidos a través de un analizador de O_2/CO_2 **(**25) conectado a un ordenador (26).

La concentración inicial de CO_2 se midió usando una derivación (27), a través de la cual el CO_2 fluía directamente al analizador, determinando así la concentración de CO_2 en el momento cero. Posteriormente se conectó la trampa absorbente y se midió la concentración de gas de CO_2 en la salida de la trampa. El rendimiento de absorción se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de absorción} = [\, CO_{2\text{momentocero}} - CO_{2\text{medido}}]/CO_{2\text{momentocero}} \cdot$$

Ejemplo 1

Absorción de CO_2 por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio

Se preparó una disolución de absorción acuosa que comprendía agua (30 ml), hidróxido de sodio (10 gramos; 0,25 moles) y 0,375 moles de peróxido de hidrógeno (11,3 ml de disolución acuosa al 30 % de H_2O_2). La formación de superóxido en la disolución se confirmó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El espectro del medio de absorción, representado en la Figura 4, incluye un pico a 1108 cm^{-1} atribuido a la molécula de O_2^-.

La absorción de CO_2 por la disolución de absorción se midió usando la configuración experimental descrita anteriormente. La trampa de gases se cargó con la disolución de absorción. Se permitió que el experimento continuara durante cinco minutos, durante los cuales se midió periódicamente la absorción de CO_2.

Para fines de comparativos, la absorción de CO_2 se midió en las mismas condiciones en ausencia de peróxido de hidrógeno, usando una disolución alcalina que consistía en 0,25 moles (10 gramos) de hidróxido de sodio disuelto en 30 ml de agua como disolución de absorción. La absorción de CO_2 por monoetanolamina (abreviado como “MEA”) también se analizó en las mismas condiciones usando 30 ml de agua y 0,25 moles (15,27 gramos) de MEA como disolución de absorción.

Los resultados se presentan gráficamente en la Figura 5 que muestra la absorción de CO_2 (como porcentaje respecto a la concentración inicial de CO_2) frente al tiempo (en segundos) en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno. Como se muestra, la absorción de CO_2 mediante una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno alcanzó aproximadamente el 100 % durante un período de aproximadamente 130 segundos. La absorción de CO_2 en ausencia de peróxido de hidrógeno, en contraste, alcanzó un valor máximo de solo el 20 %.

La Figura 6 representa la conversión de CO_2 por la disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno como disolución de absorción, en comparación con hidróxido de sodio y el MEA. Puede apreciarse que la conversión total de CO_2 por el medio de absorción usado en el proceso de la invención alcanzó más del 90 %, en comparación con aproximadamente el 20 % por cada una de las disoluciones de NaOH y MEA.

Ejemplo 2

Absorción de CO_2 por una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno a diferentes temperaturas

La absorción de CO_2 por una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno se midió usando la configuración experimental descrita anteriormente. La trampa de gases se cargó con una disolución acuosa que consistía en agua (30 ml), hidróxido de sodio (10 gramos; 0,25 moles) y 0,375 moles de peróxido de hidrógeno (11,3 ml de disolución acuosa al 30 % de H_2O_2). Se permitió que el experimento continuara durante cinco minutos, durante los cuales se midió periódicamente la absorción de CO_2.

El experimento anterior se llevó a cabo en las mismas condiciones a cuatro temperaturas diferentes (298 K, 313 K, 323 K y 353 K).

La Figura 7 representa la absorción de CO_2 en el tiempo para cada una de las cuatro temperaturas. Como se muestra, el valor de absorción de CO_2 alcanza el 100 % en todo el intervalo de temperatura analizado.

Ejemplo 3

Absorción de CO_2 por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio o potasio

La absorción de CO_2 por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y una sal de hidróxido se midió usando la configuración experimental descrita anteriormente. El experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente (298 K). La trampa de gases se cargó con agua (30 ml), 0,375 moles de peróxido de hidrógeno (11,3 ml de disolución acuosa al 30 % de H_2O_2) y 0,25 moles de la sal de hidróxido probada. Se permitió que el experimento continuara durante cinco minutos, durante los cuales se midió periódicamente la absorción de CO_2.

Los resultados se presentan gráficamente en la Figura 8, donde la abscisa indica el tiempo (segundos) y la ordenada indica la absorción de CO_2. Puede apreciarse que las dos bases probadas, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, son altamente efectivas y la primera es ligeramente mejor.

Ejemplo 4

Efecto de la concentración de hidróxido sobre la absorción de CO_2

La absorción de CO_2 por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio se midió usando la configuración experimental descrita anteriormente. Se llevó a cabo un conjunto de experimentos utilizando como medio de absorción uno que consistía en agua (30 ml), 0,375 moles de peróxido de hidrógeno (11,3 ml de disolución acuosa al 30 % de H_2O_2) y varias cantidades de hidróxido de sodio. Las concentraciones de hidróxido de sodio probadas fueron 0,625 M (referencia), 1,25 M (referencia), 1,88 M, 2,5 M, 5,0 M y 6,25 M. Se permitió que cada experimento continuara durante cinco minutos, durante los cuales se midió periódicamente la absorción de CO_2.

La Figura 9 ilustra la absorción de CO_2 en el tiempo para cada una de las seis concentraciones de hidróxido de sodio.

La absorción de CO_2 a una concentración de hidróxido de sodio de 0,625 M y de 1,25 M es insatisfactoria. Se observa un fuerte incremento de la absorción de CO_2 al aumentar la concentración del hidróxido. La absorción de CO_2 a una concentración de hidróxido de sodio de 6,25 M (correspondiente a una relación molar H_2O_2:OH de 1.5:1) alcanza el 100 %.

Ejemplo 5

Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la absorción de CO_2

La absorción de CO_2 por una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno se midió usando la configuración experimental descrita anteriormente. Se llevó a cabo un conjunto de experimentos utilizando como medio de absorción uno que consistía en agua (30 ml), hidróxido de sodio (10 gramos; 0,25 moles) y diversas cantidades de peróxido de hidrógeno. Las concentraciones de peróxido de hidrógeno probadas fueron de 9,25 M, 6,25 M y 5 M. Se permitió que cada experimento continuara durante cinco minutos, durante los cuales se midió periódicamente la absorción de CO_2.

Los resultados se representan en la Figura 10. El valor de absorción de CO_2 a una concentración de peróxido de hidrógeno de 9,25 M, correspondiente a una relación molar H_2O_2:OH de 1.5:1, alcanza el 100 %. Una concentración más baja de peróxido de hidrógeno produce una reducción de la capacidad de absorción de CO_2.

Ejemplo 6

Regeneración de hidróxido de sodio

La absorción de CO_2 por una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno se midió usando la configuración experimental descrita anteriormente. La trampa de gases se cargó con 1,6 moles de agua (30 ml), 0,25 moles de hidróxido de sodio (10 gramos) y 0,37 moles de peróxido de hidrógeno (11,3 ml de disolución acuosa al 30 % de H_2O_2). Se permitió que el experimento continuara durante cinco minutos, durante los cuales se midió periódicamente la absorción de CO_2.

Se llevaron a cabo cuatro ciclos consecutivos de la absorción de CO_2, en donde después de cada ciclo se añadió hidróxido de calcio (0,25 moles, 10 gramos) a la trampa de gases y la mezcla de reacción se agitó durante 3 minutos para regenerar hidróxido de sodio, después de lo cual se añadieron 0,37 moles adicionales de peróxido de hidrógeno (11,3 ml de disolución acuosa al 30 % de H_2O_2) a la trampa de gases.

La Figura 11 representa la absorción de CO_2 (porcentaje respecto a la concentración inicial de CO_2) en función del tiempo (segundos) para cada uno de los cuatro ciclos de absorción, lo que demuestra que la regeneración de hidróxido de sodio es bastante efectiva.

Ejemplo 7

Mineralización de tetracloruro de carbono por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio en presencia del catalizador de transferencia de fase

Los experimentos descritos a continuación se realizaron en un reactor adiabático de vidrio (100 ml) equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético en condiciones ambientales.

Se alimentó al reactor, en una carga, con una mezcla de 4 ml de CCl_4 (50 mmoles), 8 g de hidróxido de sodio (200 mmoles), 1,1 g de Aliquat 336 (2,5 mmoles), 9,3 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (300 mmoles) y 30 ml de agua destilada. Se continuó agitando durante 10 minutos a temperatura ambiente. El progreso de la reacción se controló mediante análisis volumétrico del dióxido de carbono liberado, y midiendo la temperatura de reacción. El dióxido de carbono liberado se capturó en un depurador acuoso de hidróxido de bario, para permitir la precipitación del carbonato de bario. El carbonato de bario precipitado se filtró, se secó y se pesó para confirmar el equilibrado total de masa. Una vez completada la reacción, las fases acuosa y orgánica se separaron y se lavaron con 10 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron. La disolución orgánica se analizó para detectar la presencia de CCl_4 mediante GC con detector FID; no se detectaron rastros de CCl_4. Se secó la fase acuosa en el evaporador y los productos sólidos de reacción final se determinaron mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), que indicó que los productos de reacción de la mineralización del CCl_4 consistían en cloruro de sodio y carbonato de sodio.

Para fines de comparación, se investigó la mineralización del CCl_4 utilizando tres reactivos comparativos:

(i) hidróxido de sodio solo [una disolución alcalina que consiste en 0,25 moles (10 gramos) de hidróxido de sodio disuelto en 30 ml de agua]; las condiciones del experimento fueron las establecidas anteriormente.

(ii) peróxido de hidrógeno solo [9,3 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (300 mmoles) en 30 ml de agua destilada]; las condiciones del experimento fueron las establecidas anteriormente.

(iii) superóxido de potasio sólido (KO_2). El experimento se realizó en un reactor adiabático de vidrio (100 ml) equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético en condiciones ambientales. Se alimentó al reactor, en una carga, con una mezcla de 4 ml (50 mmoles) de CCl_4 y 10 g (150 mmoles) de superóxido de potasio. Se continuó agitando durante 1 hora. Las fases líquida y orgánica se separaron después y se lavaron con 10 ml de diclorometano. La disolución orgánica se analizó para detectar la presencia de CCl_4 mediante GC con detector FID.

Los resultados del experimento según la invención y los tres experimentos comparativos se presentan gráficamente en la Figura 13, que muestra la destrucción de CCl_4 en función del agente de mineralización. Como se muestra, la mineralización de CCl_4 por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno ("el reactivo") alcanzó aproximadamente el 100 % después de una reacción que duró solo diez minutos, en comparación con la insignificante eficacia demostrada por los reactivos NaOH, H_2O_2 y KO_2.

Ejemplo 8

Mineralización de yoduro de metilo por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio en presencia de catalizador de transferencia de fase

Los experimentos se realizaron en un reactor adiabático de vidrio (100 ml) equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético en condiciones ambientales.

Se introdujo en el reactor, en una carga, una mezcla de yoduro de metilo (4 ml, 50 mmoles), hidróxido de sodio (8 g, 200 mmoles), Aliquat 336 (1,1 gr, 2,5 mmoles), peróxido de hidrógeno al 30 % (9,3 ml, 300 mmoles) y 30 ml de agua

destilada. La agitación continuó durante 10 minutos a temperatura ambiente. El progreso de la reacción se controló mediante análisis volumétrico del dióxido de carbono liberado, y midiendo la temperatura de reacción. El dióxido de carbono liberado se capturó en un depurador acuoso de hidróxido de bario, para permitir la precipitación del carbonato de bario. El carbonato de bario precipitado se filtró, se secó y se pesó para confirmar el equilibrado total de masa. Una vez completada la reacción, las fases acuosa y orgánica se separaron y se lavaron con 10 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron. La disolución orgánica se analizó para detectar la presencia de CH_3I mediante GC con detector FID; no se detectaron rastros de CH_3. La fase acuosa se secó en el evaporador y los productos sólidos de reacción final se determinaron mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), que indicó que los productos de reacción la mineralización de CH_3 consistían en yoduro de sodio y carbonato de sodio.

A efectos de comparación, se investigó la mineralización de CH_3 utilizando dos reactivos comparativos:

(i) hidróxido de sodio solo [una disolución alcalina que consiste en 0,25 moles (10 gramos) de hidróxido de sodio disuelto en 30 ml de agua]; las condiciones del experimento fueron las establecidas anteriormente.

(ii) peróxido de hidrógeno solo [9,3 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (300 mmoles) en 30 ml de agua destilada]; las condiciones del experimento fueron las establecidas anteriormente.

Los resultados del experimento según la invención y los dos experimentos comparativos se presentan gráficamente en la Figura 14, que muestra la destrucción del CH_3I en función del agente de mineralización. Como se muestra, la mineralización de yoduro de metilo por medio de una disolución acuosa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno ("nuestro reactivo") alcanzó aproximadamente el 100 % después de una reacción que duró diez minutos, en comparación con la insignificante eficacia demostrada por los reactivos NaOH y H_2O_2.

Ejemplo 9

Mineralización de tetracloruro de carbono por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio en presencia de diversos catalizadores de transferencia de fase

En el siguiente conjunto de experimentos, se investigó el efecto del catalizador de transferencia de fase. Los catalizadores de transferencia de fase probados fueron Aliquat 336, CTAB, DDAB y TOAB. Los experimentos se realizaron en un reactor adiabático de vidrio (100 ml) equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético en condiciones ambientales.

Se introdujo en el reactor, en una carga, una mezcla de CCl_4 (4ml, 50 mmoles), hidróxido de sodio (8 g, 200 mmoles), PTC (1,1 g, 2,5 mmoles), peróxido de hidrógeno al 30 % (9,3 ml, 300 mmoles) y 30 ml de agua destilada. La agitación continuó durante 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trató como se expone en los ejemplos anteriores.

Para fines comparativos, se midió la mineralización de CCl_4 en las mismas condiciones, pero sin ningún PTC. Los resultados se representan gráficamente en la Figura 15. Como se muestra, se puede lograr la mineralización de CCl_4 y de manera satisfactoria en presencia de diferentes tipos de PTC, con Aliquat 336 demostrando la mejor actividad.

Ejemplos 10-14

Mineralización de compuestos halogenados por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio

En el siguiente conjunto de experimentos, se trataron diversos contaminantes halogenados mediante el método de la invención según el procedimiento descrito en el Ejemplo 8. Los detalles de los experimentos y los resultados se tabulan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Compuestos halogenados	Productos de reacción	Conversión de reacción (%)	Tiempo de reacción (min)	Condiciones de reacción: relación de NaOH:H_2O_2
10	CCl_3Br	Na_2CO_3, NaCl, NaBr, O_2	100	5	1:1,5
11	$CHCl_2Br$	Na_2CO_3, NaCl, HBr, O_2	100	5	1:1,5
12	CHI_3	Na_2CO_3, NaI, HI, O_2	100	5	1:1,5
13	$CHBr_3$	Na_2CO_3, NaBr, HBr, O_2	100	5	1:1,5
14	CH_3Cl	Na_2CO_3, NaCl, O_2	100	5	1:1,5

Ejemplos 15-23

Mineralización de compuestos orgánicos halogenados en el suelo por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio.

Los experimentos descritos a continuación se llevaron a cabo en un reactor adiabático de vidrio (500 ml) que contenía 60 gramos de tierra. El compuesto orgánico halogenado probado (0,05-0,3 moles) fue esponjado en el suelo. Se prepararon dos jeringas diferentes (50 ml), una que contenía disolución de hidróxido de sodio 16,6 M y la otra con 22 ml de disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % (710 mmoles de H_2O_2). Las disoluciones se inyectaron simultáneamente en el suelo y se permitió que el tratamiento continuara durante un período de diez minutos. Una vez completada la reacción, la tierra tratada se lavó con 100 ml de diclorometano en un embudo Büchner. Las fracciones sólidas y líquidas se separaron. Las fases líquidas (acuosa y orgánica) se separaron en un embudo de separación y se combinaron las fases orgánicas. La disolución orgánica se analizó para determinar la presencia de compuestos orgánicos halogenados por medio de GC con detector FID. Las condiciones de los experimentos y los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ej.	Compuesto halogenado	Productos de reacción	Conversión de reacción (%)	Tiempo de reacción (min)	Condiciones de reacción: relación de NaOH:H_2O_2
15	CCl_4	Na_2CO_3, NaCl, Cl_2, O_2	100	10	1:1,5
16	CCl_3Br	Na_2CO_3, NaCl, NaBr, O_2	100	10	1:1,5
17	$CHCl_2Br$	Na_2CO_3, NaCl, NaBr, O_2	100	10	1:1,5
18	$C_2H_3Cl_3$	Na_2CO_3, NaCl, O_2	100	10	1:1,5
19	$C_2H_3Cl_2Br$	Na_2CO_3, NaCl, NaBr, O_2	100	10	1:1,5
20	$C_2H_3ClBr_2$	Na_2CO_3, NaCl, NaBr, O_2	100	10	1:1,5
21	$C_2H_2Cl_2$	Na_2CO_3, NaCl, O_2	100	10	1:1,5
22	C_2HCl_3	Na_2CO_3, NaCl, O_2	100	10	1:1,5
23	C_2Cl_4	Na_2CO_3, NaCl, O_2	100	10	1:1,5

Ejemplo 24

Destrucción de clorobenceno por una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio en presencia de catalizador de transferencia de fase

En un recipiente de vidrio (50 ml) equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético se añadieron clorobenceno (7,35 g ml, 50 mmoles), Aliquat 336 (0,4 g, 1 mmol), peróxido de hidrógeno al 30 % (6,9 ml, 225 mmoles), hidróxido de sodio (6 g, 150 mmoles) y 34 ml de agua destilada. La agitación continuó durante 10 minutos a temperatura ambiente.

El gráfico que se muestra en la Figura 16 demuestra el progreso de la reacción, donde la abscisa indica el tiempo de la reacción y la ordenada el grado de conversión de clorobenceno. La conversión está dada por $(1-C_A/C_{A0})$, en la cual C_A es la concentración de reactivo (clorobenceno) y C_{A0}: la concentración inicial de reactivo (clorobenceno). Como se muestra en el gráfico, después de diez minutos de reacción en condiciones ambientales, el clorobenceno se convirtió por completo (aparentemente a un estado más oxidado).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar un medio mediante la eliminación o destrucción de una o más sustancias no deseadas presentes en dicho medio, que comprende combinar peróxido de hidrógeno e hidróxido alcalino en una disolución acuosa en una relación molar de 1.2: 1 a 2:1 (H_2O_2:OH^-) para formar superóxido, en donde el hidróxido se agrega a la disolución acuosa a una concentración de no menos de 1,5 M, y pone la disolución resultante que contiene superóxido en contacto con dicho medio.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno y la fuente de hidróxido se combinan en una relación molar de 1,4:1 a 1,6:1 (H_2O_2:OH^-).

3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el hidróxido se agrega a la disolución acuosa a una concentración en el intervalo de 2,25 a 20,0 M.

4. Un proceso según la reivindicación 3, en donde el hidróxido se agrega a la disolución acuosa a una concentración en el intervalo de 3,0 a 9,0 M.

5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el medio a tratar es una mezcla gaseosa de la que se elimina el dióxido de carbono.

6. Un proceso según la reivindicación 5, en donde el dióxido de carbono es absorbido por la disolución acuosa que contiene superóxido en un contactor de gas-líquido, por lo que dicho dióxido de carbono se convierte en una sal de carbonato alcalino, que posteriormente se trata con hidróxido de calcio para regenerar el correspondiente hidróxido alcalino y concurrentemente forman carbonato de calcio.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el carbonato de calcio se trata para formar hidróxido de calcio, que se recicla para regenerar el hidróxido alcalino.

8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el medio a tratar consiste únicamente en uno o más contaminantes orgánicos halogenados a destruir, en donde dicho medio se pone en contacto con la disolución que contiene superóxido en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el medio a tratar es un líquido contaminado con contaminantes orgánicos halogenados, que se pone en contacto con la disolución que contiene superóxido en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en donde el contaminante orgánico halogenado es un hidrocarburo alifático halogenado.

11. Un proceso según la reivindicación 10, en donde el contaminante se selecciona del grupo que consiste en compuestos de etileno halogenado, metano halogenado y etano halogenado.

12. Un proceso según una de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el catalizador de transferencia de fase está compuesto de un catión que contiene nitrógeno y un anión que es desplazable por un anión superóxido.

13. Un proceso según la reivindicación 12, en donde el catalizador de transferencia de fase es la sal de amonio cuaternario de la fórmula $N^+R_1R_2R_3R_4Hal^-$, en donde cada uno de R_1, R_2, R_3 y R_4 es independientemente un grupo alquilo C1-C18 y Hal^- indica el anión haluro.

14. Un proceso según la reivindicación 13, en donde la sal de amonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en:

$N^+CH_3[(CH_2)_kCH_3]_3\ Hal^-$,

$N^+(CH_3)_2[(CH_2)_kCH_3]_2Hal^-$,

$N^+(CH_3)_3[(CH_2)_kCH_3]\ Hal^-$ o

$N^+[(CH_2)_kCH_3]_4\ Hal^-$,

en donde k es al menos 5.

15. Un proceso según la reivindicación 14, en donde la sal de amonio cuaternario tiene la fórmula $N^+CH_3[(CH_2)_kCH_3]_3Hal^-$, en la k está entre 5 y 9.

16. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el medio a tratar es tierra contaminada con contaminantes orgánicos halogenados.

17. Un proceso según la reivindicación 16, en donde el contaminante halogenado que contamina el suelo es metano clorado.

18. Un proceso según la reivindicación 17, que es un proceso de recuperación del lugar, que comprende inyectar en el suelo contaminado con contaminantes orgánicos halogenados una primera corriente de disolución de peróxido de hidrógeno y una segunda corriente de hidróxido alcalino acuoso, o una corriente combinada de ambos, de modo que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el ion hidróxido está en el intervalo de 1,2:1 a 2:1.

Figura 1

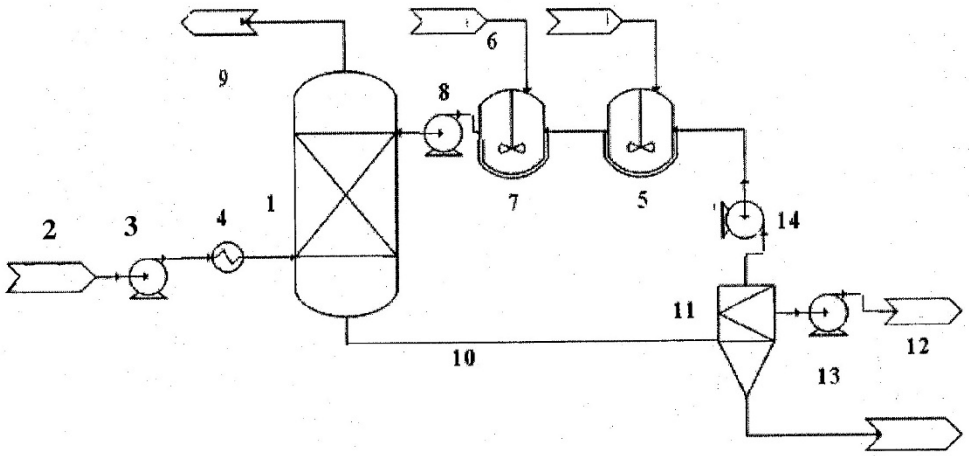

Figura 2

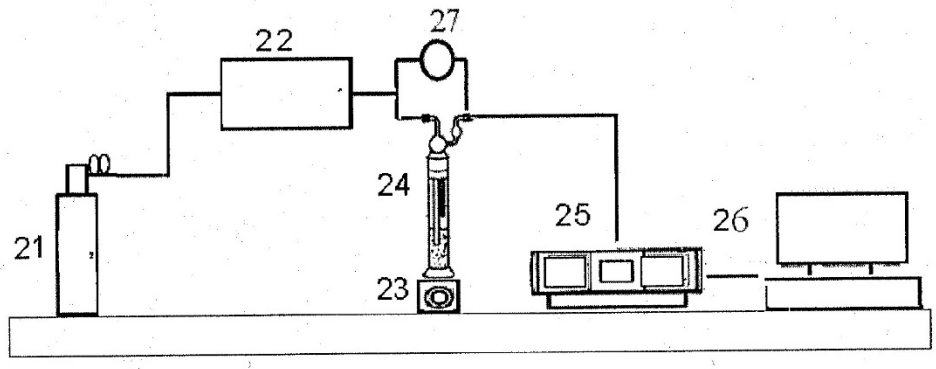

Figura 3

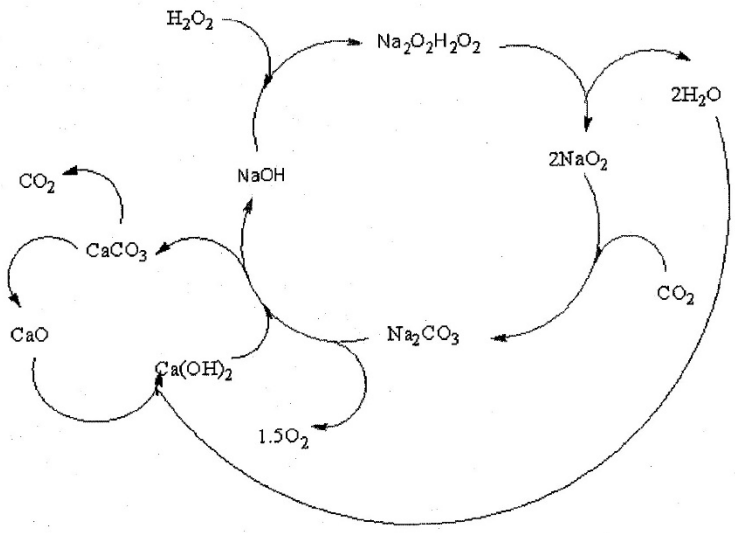

Figura 4

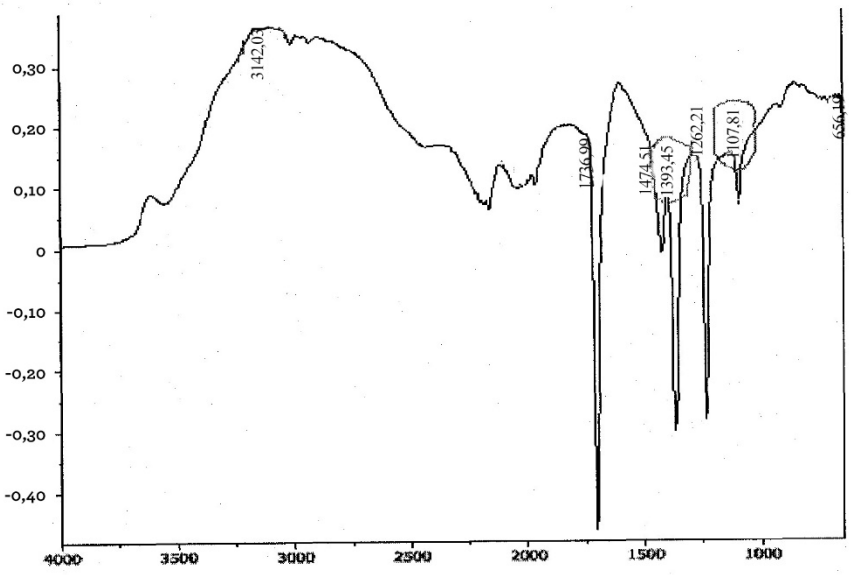

Figura 5

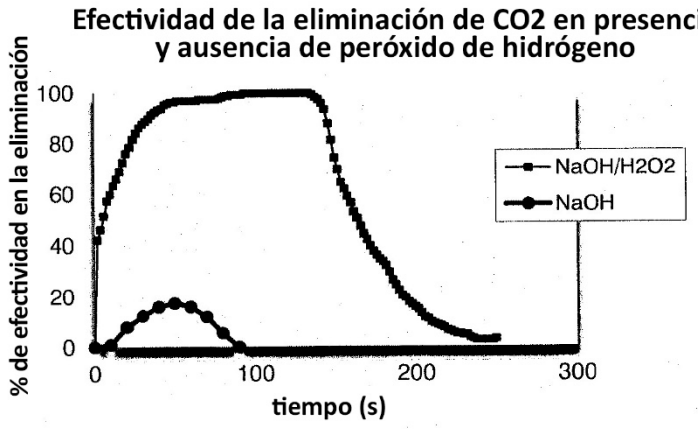

Figura 6

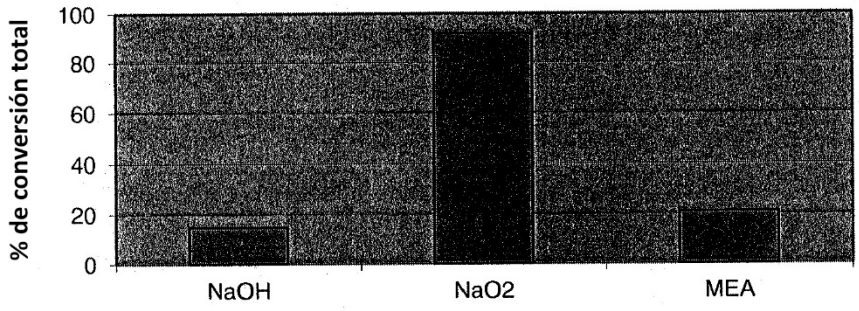

Figura 7

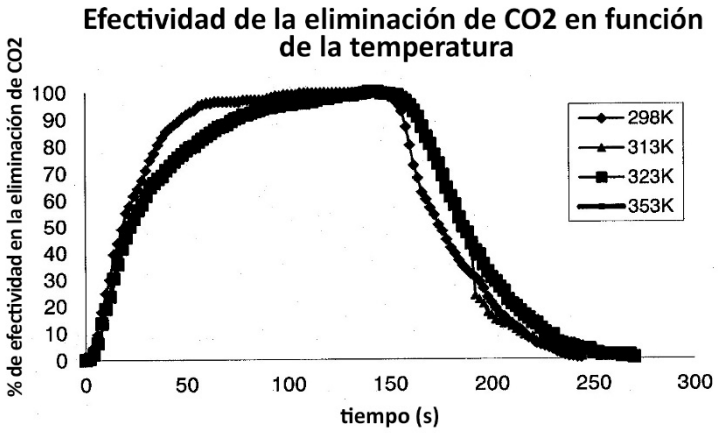

Figura 8

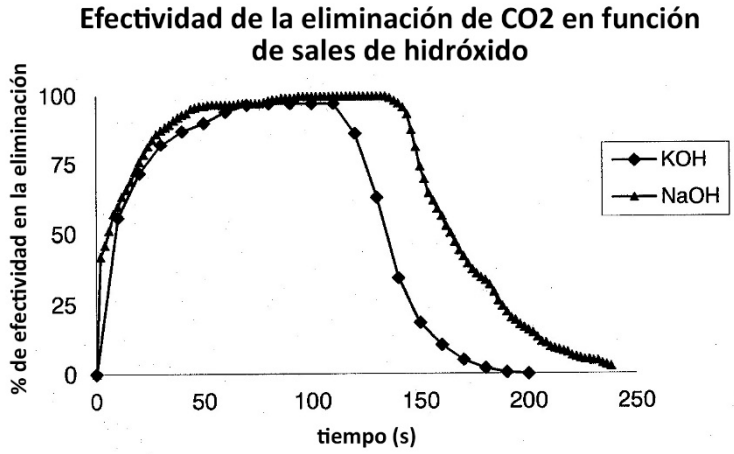

Figura 9

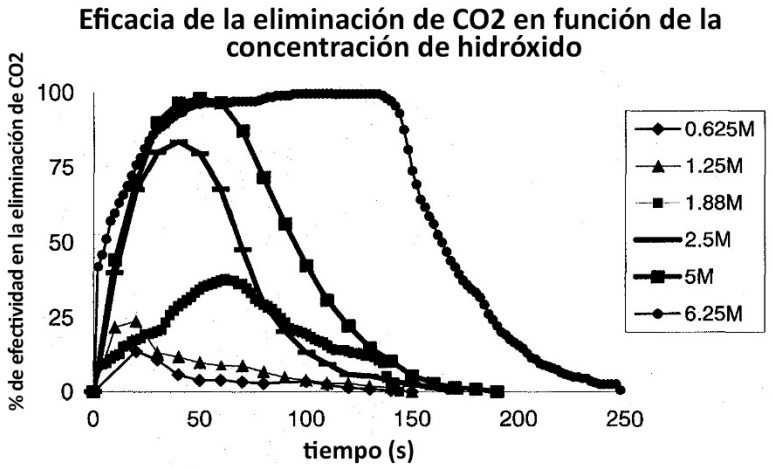

Figura 10

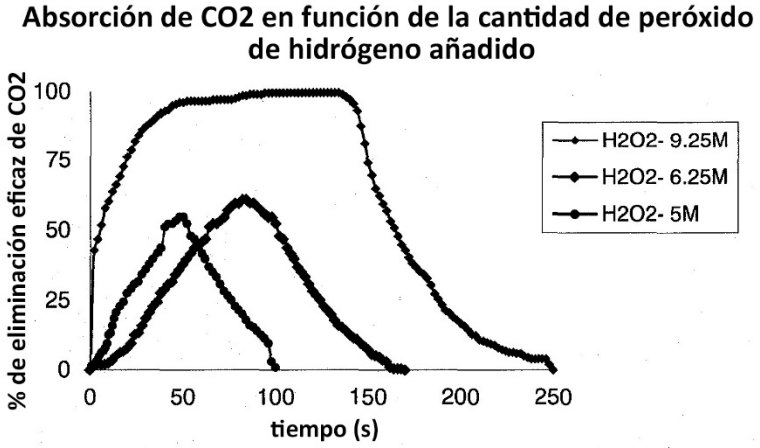

Figura 11

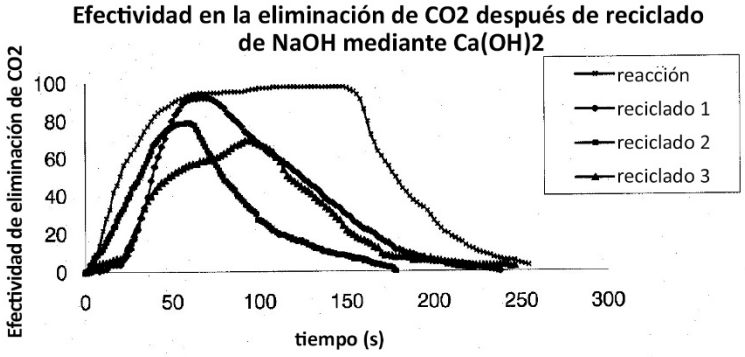

FIGURA 12

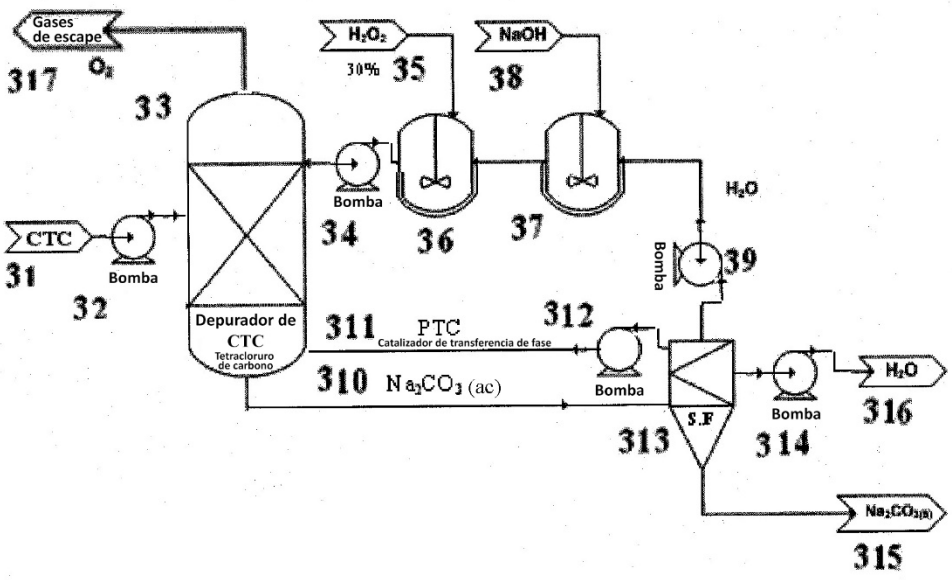

Figura 13

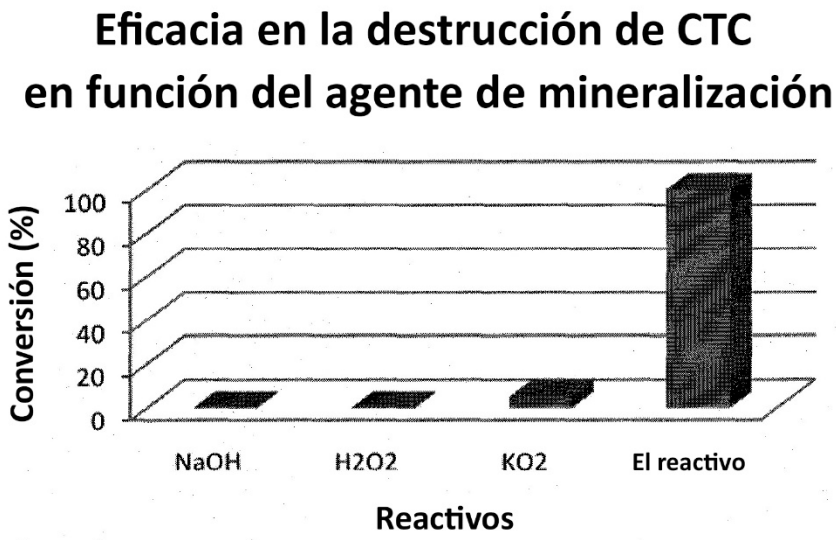

Figura 14

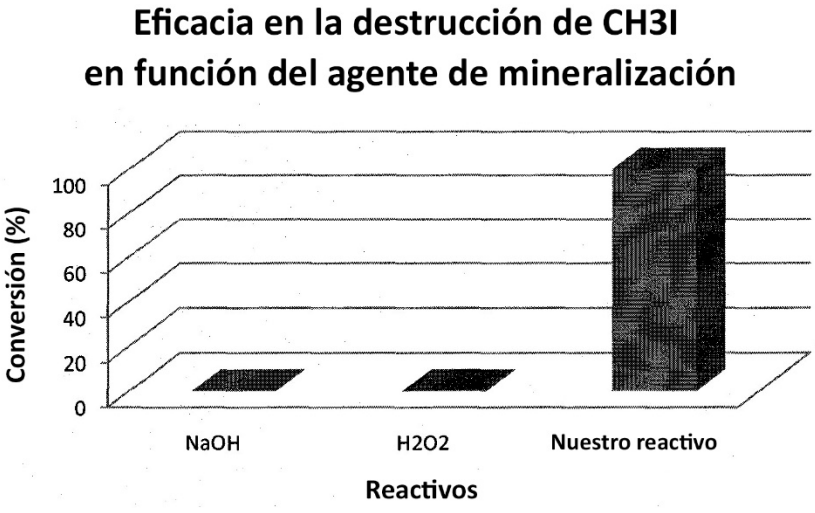

Figura 15

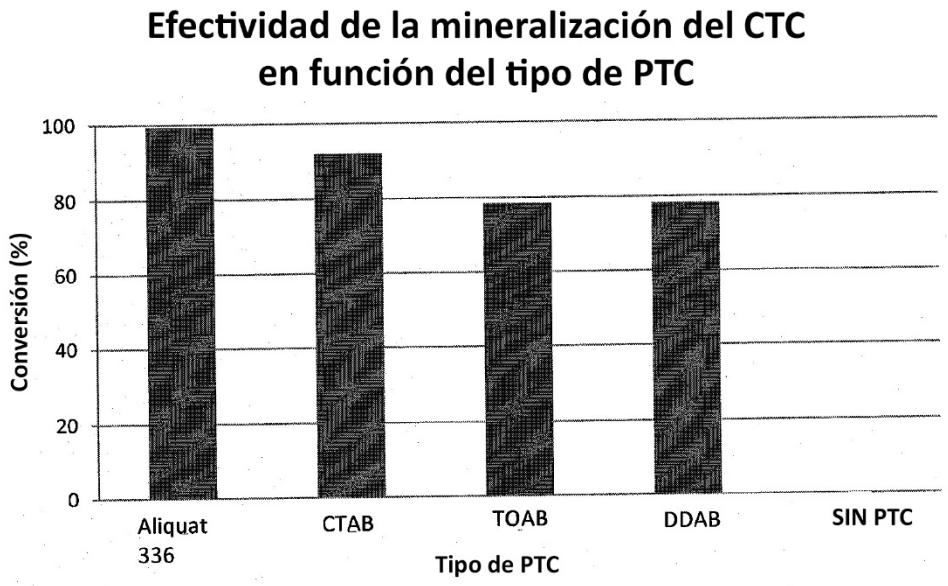
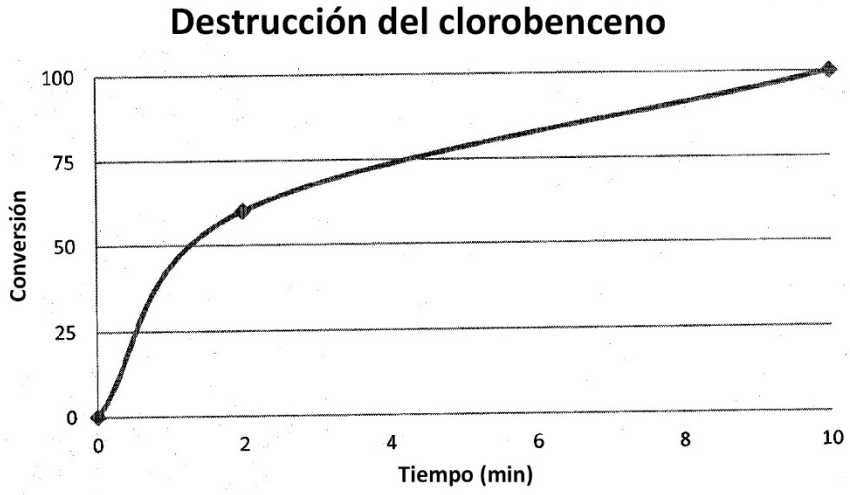
Figura 16