

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 901**

51 Int. Cl.:

B01J 21/18 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)
C07B 43/04 (2006.01)
C01B 32/354 (2007.01)
B01J 23/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2006 PCT/US2006/012135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2006 WO06110353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2006 E 06749097 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 1877180**

54 Título: **Método para pasar nitrobenceno a través de un catalizador monolítico de carbón activado para formar anilina**

30 Prioridad:

08.04.2005 US 102452

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

12.03.2020

73 Titular/es:

**APPLIED TECHNOLOGY LIMITED PARTNERSHIP
(100.0%)
5555 Pleasantdale Road
Doraville, GA 30340, US**

72 Inventor/es:

**MITCHELL SR., ROBERT, L.;
MITCHELL, LEE, M.;
KELLER, JOSEPH H. y
L'AMOREAUX, JACK, H.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 747 901 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para pasar nitrobenzeno a través de un catalizador monolítico de carbón activado para formar anilina

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere de forma general a estructuras catalíticas, y a usos de las mismas. En particular, esta invención se refiere a catalizadores monolíticos de carbón activado y a los métodos para usarlos.

Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores de carbón desempeñan un papel importante en varios procesos químicos, desde instalaciones industriales hasta farmacéuticas. Los catalizadores de carbón permiten que las reacciones químicas se produzcan mucho más rápido, o a temperaturas más bajas, debido a los cambios que inducen en los reactivos. Los catalizadores de carbón pueden disminuir la energía del estado de transición de las reacciones químicas, reduciendo de este modo la energía de activación. Por tanto, moléculas que no tendrían la energía necesaria para reaccionar, o que tendrían energías tan bajas que probablemente les llevara un tiempo largo para hacerlo, son capaces de reaccionar en presencia de un catalizador de carbón a través de la reducción de la energía requerida para que se produzca la reacción. Los catalizadores de carbón no solo aumentan la velocidad de reacción, sino que también pueden dirigir la reacción hacia el producto deseado.

15 De forma típica, los catalizadores se aplican a un sustrato antes de su introducción en un proceso químico. De forma deseable, el sustrato sirve de soporte al catalizador y permite la presentación del mismo a los reactivos del proceso químico. Los sustratos de catalizador convencionales, o soportes, incluyen gránulos de carbón o cerámica dispuestos en un lecho, y monolitos cerámicos.

20 Tradicionalmente, los carbones utilizados como soportes catalíticos son de tipo gránulo o polvo. En un mundo ideal, los carbones usados como soportes catalíticos se elegirían solamente por su actividad y selectividad. Las características más comunes que son factores importantes que determinan la actividad y la selectividad son el área superficial, el volumen de poros, el tamaño de poro, el contenido de cenizas, la friabilidad, la disponibilidad y/u otros elementos contenidos en la matriz carbonosa. Las anteriores no son las únicas características deseables; más bien son las únicas que se conoce que pueden obtenerse en la técnica.

25 Convencionalmente, los soportes catalíticos de carbón se eligen más para propiedades que cumplen con parámetros del proceso químico, que para características que harían estrictamente el mejor catalizador, con la mayor actividad y selectividad. Aunque un sustrato carbonoso concreto pudiera presentar las mejores características de actividad y selectividad, puede no ser la mejor elección si se consideran los parámetros del proceso químico. Por ejemplo, los gránulos de carbón se ven afectados por atrición (erosión), lo que dificulta la realización de determinaciones exactas de la pérdida de presión, y su escalado en los procesos químicos es difícil. Cuando los reactivos químicos fluyen a través de un lecho de catalizador de carbón granular, el catalizador debe ser tan resistente a la atrición como sea posible, para evitar el colapso del lecho y que cese el flujo, o que los metales del catalizador se pierdan. La atrición es un problema particularmente grave, ya que altera los parámetros físicos del proceso químico según va desarrollándose, y produce pérdidas financieras, particularmente cuando el catalizador es un metal precioso. Por esta razón, los carbones elegidos típicamente son carbones de cáscara de fruto seco, que son duraderos, pero que tienen poros muy pequeños que limitan severamente la actividad y la selectividad. Cuando un catalizador de carbón en polvo es sometido a una agitación violenta en un reactor discontinuo junto con los reactivos químicos, el catalizador de carbón debe ser no friable hasta determinado grado para permitir su separación económica del medio de reacción al finalizar, a fin de prevenir la pérdida del catalizador. De esta manera, quizá se deban excluir los carbones con las mejores propiedades catalíticas, pero que son demasiado friables.

30 Los monolitos catalíticos cerámicos han sido usados en la técnica por las ventajas que proporcionan sobre los soportes de lecho fijo, tal como una pérdida de carga predecible a través del lecho catalítico, posibilidad de escalado en base a un modelo que predice el resultado a través de aumentos incrementales de volumen de catalizador con respecto al mismo caudal de reactivo, separación de los catalizadores de la reacción y de la corriente de productos, operación continua práctica y facilidad de reemplazamiento del catalizador, y disposición en capas del catalizador o los catalizadores a lo ancho de la pared del monolito, o a lo largo de pared, o ambos. La baja pérdida de presión de los monolitos catalíticos les permite operar a mayores velocidades de gas y líquido. Dichas mayores velocidades de gas y líquido promueven una mayor transferencia de materia y una mayor mezcla.

35 El desarrollo de monolitos catalíticos ha sido un proceso continuo en un esfuerzo por potenciar la actividad catalítica, la selectividad catalítica y la vida del catalizador. Aunque los monolitos presentan ventajas sobre los soportes de lecho fijo, sigue habiendo problemas asociados a los monolitos cerámicos tradicionales. La exposición del metal catalítico en el monolito catalítico a los reactivos es necesaria para alcanzar buenas velocidades de reacción, pero los esfuerzos para potenciar la exposición del metal catalítico a menudo han estado enfrentados a los esfuerzos por potenciar la adhesión del metal al sustrato monolítico. Por tanto, los monolitos cerámicos catalíticos no han conseguido alcanzar selectividades y actividades catalíticas óptimas.

5 Como se muestra más adelante, los monolitos catalíticos de carbón cerámico desarrollados hasta la fecha, por un lado, pueden proporcionar una buena selectividad y actividad, pero por otro lado pueden no ser adecuados para parámetros de proceso tales como la durabilidad y ser inertes. Al contrario, los monolitos catalíticos de carbón cerámico adecuados para dichos parámetros de proceso pueden presentar selectividades y actividades reducidas. Por tanto, sería ideal tomar un carbón con las mejores propiedades para un catalizador en base a su actividad y selectividad, y a continuación conformar un catalizador monolítico de carbón para ajustarse a los parámetros de proceso elegido.

10 Se han producido esfuerzos para conformar un soporte de carbón que tuviera algunas de las características de un catalizador monolítico cerámico. Dichos esfuerzos entran dentro de tres clases generales: pegado o unión de gránulos o polvo de carbón para conformar estructuras de mayor tamaño, recubrimiento de monolitos cerámicos con un compuesto orgánico tal como azúcares o plásticos poliméricos líquidos, seguido de carbonización del compuesto orgánico sobre el monolito cerámico, y formación de una estructura a partir de un material orgánico, tal como un plástico o nylon, seguido de carbonización de la estructura.

15 La aglomeración de carbones aporta un determinado grado de elección del precursor de carbón, pero el resultado es un soporte carbonoso con el aglomerante como nuevo elemento. Dichos aglomerantes pueden variar entre pegamentos orgánicos y breas. En la mayoría de los casos, los aglomerantes son susceptibles de ataque por el medio de reacción en aplicación. Algunos producen reacciones secundarias, o envenenan el catalizador. Además, el resultado es una unión aleatoria de los gránulos, o la creación de un nuevo gránulo – un extruido cortado de carbón en polvo y aglomerante. En cualquier caso, los parámetros de flujo no son predecibles mediante modelos sencillos, comprensibles. Aunque los carbones seleccionados han estado en uso de forma general como soportes catalíticos no ligados, y a veces se puede usar información de actividad y selectividad en condiciones no ligadas, aun así, el aglomerante no es inerte, y por lo tanto la influencia del aglomerante siempre es un problema.

20 La carbonización de un material orgánico forma un soporte con pocas esperanzas de disponer de información de actividad o selectividad previa del carbón. Puesto que el carbón se forma cada vez que el soporte es preparado, y está limitado a los materiales precursores y orgánicos que pueden recubrirse o conformarse y carbonizarse, los carbones disponibles comercialmente, conocidos en la técnica por producir catalizadores excelentes, quedan excluidos de consideración. Adicionalmente, los carbones usados normalmente en la preparación de soportes catalíticos se preparan a partir de materiales naturales tales como madera, turba, cáscaras de frutos secos y carbón mineral, y no a partir de productos químicos refinados u orgánicos. Se conoce que el carbón producido a partir de materiales naturales retiene algunas de las características estructurales beneficiosas, así como la naturaleza química del material precursor. Se sabe que dichas características son importantes para la actividad y selectividad finales del catalizador. Aunque la carbonización puede ser un modo de producir un recubrimiento o estructura carbonosa, extiende marginalmente la técnica de los catalizadores, y no produce un catalizador utilizando los métodos de carbón conocidos de elección en la técnica.

25 Por tanto, existe una necesidad de un catalizador monolítico de carbón, y de un proceso para fabricar el mismo, que tenga resistencia a la atrición, una pérdida de presión predecible, una elevada selectividad, una elevada actividad y capacidad de ser escalado para alcanzar una economía y eficacia comerciales. Más particularmente, existe una necesidad en la técnica de proporcionar un catalizador monolítico de carbón activado que permita la fabricación del catalizador de elección para ajustarse a los parámetros del proceso, a la vez que aumentando la utilidad del catalizador con una pérdida de presión predecible a lo largo del lecho de catalizador, una capacidad de escalado basada en un modelo que predice el resultado a través de aumentos incrementales del volumen de catalizador con respecto al mismo caudal de reactivo, la separación de los catalizadores del medio de reacción y de la corriente de productos, una operación continua práctica y facilidad de reemplazamiento del catalizador, y posibilidad de disponer capas del catalizador o catalizadores sobre el ancho de la pared del monolito, o sobre el largo de la pared, o ambos, y seguir proporcionando una elevada selectividad y actividad.

30 Un catalizador monolítico de carbón activado se describe en el documento US 5.997.829. El documento US 5.914.294 describe un monolito de carbón activado recubierto con recubrimientos catalíticos.

35 El documento WO 2004/071955 A1 se refiere a un método de fabricación de una estructura de carbón activada que tiene una estructura. El método incluye las etapas de añadir una fibra de carbono como material de refuerzo a un carbón activado, moldear una mezcla de carbón activado con el carbón activado que tiene la fibra de carbono y modular como un aglomerante en un molde que presenta una estructura, y carbonizar la mezcla de carbón activado, de tal modo que la estructura de carbón activado incluye la estructura.

40 El documento US 2003/0022787 A1 describe un carbón activado con forma y un método para su fabricación. El monolito de carbón activado se prepara mezclando carbón activado y celulosa polimérica, y reticulando la mezcla a una temperatura inferior a 270°C.

45 El documento US 2004/0118747 A1 se refiere a reactores de desulfuración, y a sistemas de desulfuración de combustible que los incorporan. Los reactores comprenden empaquetamientos de reactor adsorbentes de azufre que tienen espacios internos vacíos unidos a través de superficies de contacto de combustible internas que soportan o que contienen adsorbentes de azufre activos para el atrapamiento del azufre.

El documento US 5.750.026 se refiere a un dispositivo para purificar una corriente de proceso de contaminantes y a un método de fabricación. Se prepara un dispositivo de filtro monolítico inorgánico poroso de partículas que tiene un recubrimiento de carbón activado, en donde el filtro actúa de sustrato para el recubrimiento de carbón activado.

Sumario de la invención

5 Se proporciona un método para la reacción química catalítica según la reivindicación 1.

Los objetivos y las ventajas de la invención se fijarán en parte en la siguiente descripción, o pueden ser obvias a partir de la descripción, o pueden aprenderse a través de la puesta en práctica de la invención. A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos y las abreviaturas usadas en la presente memoria tienen el mismo significado empleado habitualmente por el especialista en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque se pueden usar métodos y composiciones similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria para la puesta en práctica de la presente invención, los métodos y composiciones adecuados se describen sin pretender que ninguno de dichos métodos y composiciones limite la invención en la presente memoria.

10 La presente invención aborda la necesidad descrita anteriormente proporcionando un catalizador monolítico de carbón activado que comprende un monolito de carbón activado auto-soportado acabado que tiene al menos un canal a su través, y que comprende una matriz de soporte y partículas de carbón activado sustancialmente discontinuas dispersas por toda la matriz de soporte, y al menos un precursor catalítico soportado sobre el monolito de carbón activado auto-soportado acabado. La matriz de soporte sostiene las partículas de carbón activadas en una forma monolítica. En realizaciones preferidas, la matriz de soporte comprende una cerámica u otro material sustancialmente inerte tal como carbón.

15 El catalizador monolítico de carbón activado usado en el método de la invención no se limita al uso de materiales precursores que deben ser carbonizados para conformar un soporte de catalizador de carbón. Puede incluir cualquier partícula de carbón activado procedente de cualquier fuente. De esta manera, el catalizador monolítico de carbón activado de esta invención puede fabricarse con partículas de carbón activado elegidas por su actividad y selectividad superiores para una aplicación dada. Entonces, puede esperarse que el catalizador monolítico de carbón activado tenga una actividad y una selectividad predecibles en base al conocimiento disponible en relación a las partículas de carbón activado concretas utilizadas. Adicionalmente, las partículas de carbón activado del catalizador monolítico de carbón activado de esta invención se dispersan a través de la estructura del catalizador, proporcionando profundidad a la actividad y selectividad del catalizador. Las partículas de carbón activado se unen mediante una matriz de soporte, que de forma deseable es un aglomerante inerte y no es susceptible de ataque por parte del medio de reacción. Además, el catalizador monolítico de carbón activado exhibe las características deseables de un monolito cerámico, a la vez que presenta la ventaja de una elección de una amplia variedad de sustratos de carbón particulados. Dichas características deseables incluyen la facilidad de separación del catalizador de un producto en una reacción química, y un flujo de fluidos predecible, entre otros. Debido a que las partículas de carbón activado están fijadas en una forma monolítica, las distintas regiones del monolito, en realizaciones particulares, pueden incluir diferentes catalizadores, si se desea. Dichas regiones no migrarían en forma monolítica, como sí lo haría con partículas de carbón activado sueltas.

20 Por consiguiente, con el catalizador monolítico de carbón activado el catalizador puede elegirse en base a su actividad y selectividad superiores, con una pérdida de presión a través del monolito predecible, los procesos que usan el catalizador monolítico de carbón activado son escalables en base a un modelo que predice el resultado a través de aumentos incrementales de volumen de catalizador con respecto al mismo caudal, y el catalizador se puede separar de las corrientes de reacción y productos. El catalizador monolítico de carbón activado es útil en operaciones continuas que previamente solo eran prácticas en procesos discontinuos; el catalizador monolítico de carbón activado es fácil de reemplazar, y el precursor de catalizador puede disponerse en capas sobre el ancho de la pared de catalizador monolítico de carbón activado, o sobre la longitud de pared, o ambos. El catalizador monolítico de carbón activado puede usarse en procesos continuos porque una corriente de proceso puede fluir a través de él. Debido a la baja pérdida de presión producida a través del catalizador monolítico de carbón activado de esta invención, los procesos continuos pueden operar a altas velocidades.

25 Se describe un método para fabricar un catalizador monolítico de carbón activado que comprende proporcionar un monolito de carbón activado auto-soportado acabado que tiene al menos un canal a su través y que comprende una matriz de soporte y partículas de carbón activado sustancialmente discontinuas dispersas a lo largo de la matriz de soporte, y aplicar un precursor catalítico a dicho monolito de carbón activado extruido acabado.

30 El método comprende poner en contacto al menos un reactivo con un catalizador monolítico de carbón activado que comprende (a) un monolito de carbón activado extruido auto-soportado acabado que tiene al menos un canal a su través y que comprende una matriz de soporte y partículas de carbón activado sustancialmente discontinuas dispersas a lo largo de la matriz de soporte, y (b) al menos un precursor catalítico sobre dicho monolito de carbón activado extruido acabado.

Otros objetivos, características y ventajas de esta invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones, figuras y reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: es una vista en perspectiva de un catalizador monolítico de carbón activado que puede usarse en el método de la invención.

5 Figura 2: es una elevación lateral parcial de un catalizador monolítico de carbón activado de la Figura 1 con una porción de recubrimiento retirado para ilustrar el flujo de fluido a través de los canales dispuestos en formato de panal de abeja del monolito.

10 Al describir la estructura del catalizador que puede usarse en el método de la invención, que es ilustrado en las figuras, se recurrirá a terminología específica para mayor claridad. Sin embargo, no se pretende que la invención esté limitada por los términos específicos así seleccionados, y debe entenderse que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos que sirven de un modo similar para alcanzar un propósito similar.

Descripción detallada de las realizaciones

Se hará ahora referencia en detalle al catalizador monolítico de carbón activado que puede usarse en el método de la invención, uno o más ejemplos del cual se ilustran en las figuras acompañantes. Todos los ejemplos se proporcionan a modo de explicación.

15 A continuación, se describen realizaciones de esta invención, comenzando por la estructura y los componentes del catalizador monolítico de carbón activado, que pueden usarse en el método según la invención, seguido de los métodos de uso del catalizador monolítico de carbón activado.

Estructura del catalizador monolítico de carbón

20 Tal como se usa en la presente memoria, el término “catalizador monolítico de carbón activado” se refiere a una combinación de un sustrato monolítico de carbón activado y al menos un precursor catalítico. El término “catalizador” significa un material que está presente en una reacción, ajusta la energía de activación de la reacción y proporciona alguna selectividad de reacción, pero no se consume en la reacción. El término “precursor catalítico” significa un material que es capaz de crear un sitio catalíticamente activo sobre un material sustrato. Un precursor catalítico puede sufrir un cambio, o no, al convertirse en catalíticamente activo.

25 Los precursores catalíticos adecuados se seleccionan entre metales preciosos, metales básicos o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos de metales preciosos incluyen, aunque sin limitación, paladio, platino, rodio, rutenio, iridio, osmio, plata y oro. El metal precioso también puede ser metal precioso reducido, óxido de metal precioso, sulfuro de metal precioso, metal precioso con modificadores, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitativos de modificadores incluyen, aunque sin limitación, óxidos hidratados de potasio, calcio, magnesio, sodio
30 e hidróxidos hidratados. Los ejemplos no limitativos de metal básico incluyen, aunque sin limitación, óxidos hidratados de zinc, níquel, cobre, manganeso, hierro, cromo, vanadio, molibdeno y combinaciones de los mismos. El metal básico también puede estar presente como óxidos, óxidos hidratados, carbonatos, sulfuros o una combinación de los mismos. Un ejemplo ilustrativo de la combinación de precursores catalíticos puede ser una disolución cloruro de paladio y carbonato sódico, para combinar con un monolito de carbón activado para conformar un catalizador monolítico de
35 carbón activado.

La Fig. 1 ilustra un catalizador monolítico de carbón activado 10 que puede usarse en el método según la presente invención. El catalizador monolítico de carbón activado 10 comprende un monolito de carbón activado auto-soportado acabado y al menos un precursor catalítico aplicado al monolito. Tal como se usa en la presente memoria, la frase “monolito de carbón activado auto-soportado acabado” se refiere a un material en fase sólida que comprende carbón
40 activado todavía sin ningún precursor catalítico añadido al monolito. El catalizador monolítico de carbón activado 10 mostrado en la Fig. 1 comprende un monolito de carbón activado que tiene una forma de panal de abeja y comprende partículas de carbón activado, material conformante cerámico, material fundente, y agua, al cual se ha aplicado al menos un precursor catalítico. El catalizador monolítico de carbón activado presenta una pluralidad de canales 12 que se extienden a lo largo del monolito desde un extremo frontal 14 hasta un extremo posterior 16. Los canales 12 son sustancialmente cuadrados en sección transversal, lineales a lo largo de su longitud, y conformados por las paredes
45 circundantes 18, sin embargo, los canales pueden presentar otras formas de sección transversal, tal como rectangular, redonda, triangular, hexagonal, oval, elíptica, y similares. Los canales 12 están contenidos por una cubierta exterior 20 del monolito.

Las partículas de carbón activado del catalizador monolítico de carbón activado 10 están dispersadas a lo largo de la matriz de soporte, proporcionando profundidad a la actividad y la selectividad del catalizador. Las partículas de carbón
50 activado están unidas a la matriz de soporte, que de forma deseable es un aglomerante inerte y no es susceptible de ataque por parte del medio de reacción. En la realización mostrada en la Fig. 10, el catalizador de soporte es un cerámico, pero se pueden usar otros materiales como matriz de soporte. Por ejemplo, se puede conformar una mezcla de partículas de carbón activado y una resina polimérica, tal como un polímero termoplástico, en un monolito y
55 pirolizarse para convertir la resina en una matriz de carbón.

En una realización, el catalizador monolítico de carbón activado 10 comprende un precursor catalítico total en el monolito de carbón activado acabado en una cantidad de entre aproximadamente 0,01 por ciento y aproximadamente 5,0 por ciento en peso del catalizador monolítico de carbón activado. El precursor catalítico total en el monolito de carbón activado extruido acabado puede estar en una cantidad de entre aproximadamente 0,01 por ciento y aproximadamente 1,0 por ciento en peso de catalizador monolítico de carbón activado.

Debido a que las partículas de carbón activado son sustancialmente discontinuas y están dispersadas a lo largo de la matriz cerámica, el precursor catalítico está presente sobre la superficie exterior de las paredes del monolito, y en las profundidades de las paredes del monolitos a través de los canales formados entre las partículas de carbón activado discontinuas, a través de los canales formados entre la matriz cerámica y las partículas de carbón, y a través de los poros de las propias partículas de carbón. La ubicación del precursor catalítico dentro de la estructura monolítica se puede controlar mediante la selección del precursor catalítico, y mediante la variación en parámetros de la aplicación de precursor catalítico tales como temperatura, fuerza iónica de la disolución de precursor catalítico, duración de la aplicación de precursor catalítico, pH de la disolución de precursor catalítico, y similares. El precursor catalítico se dispone sobre la superficie del monolito de carbón activado auto-soportado acabado, incluyendo dicha superficie el área de las paredes exteriores del monolito, así como el área entre los canales y poros de la profundidad de las paredes del monolito.

Como se discutirá más detalladamente a continuación, el catalizador monolítico de carbón activado 10 es útil en una variedad de procesos químicos. La Fig. 2 ilustra el flujo de fluido a través de los canales 12 del catalizador monolítico de carbón activado 10. Un precursor catalítico aplicado sobre o dentro de las paredes de la estructura monolítica, se vuelve catalíticamente activo, y cataliza una reacción química según fluyen los reactivos a través del monolito.

Método para fabricar el catalizador monolítico de carbón activado

De forma general, el catalizador monolítico de carbón activado 10 se prepara proporcionando un monolito de carbón activado auto-soportado acabado y aplicando al menos un precursor de catalizador al monolito de carbón activado acabado. El monolito de carbón activado acabado puede conformarse mezclando juntos carbón activado, material de formación cerámico, material fundente, y agua para fabricar una mezcla extruible, en donde se añade opcionalmente aglomerante. La mezcla extruible se extruye a través de un troquel de extrusión para formar el monolito que tiene una estructura de panal de abeja. Se aprecia que el monolito de carbón activado extruido acabado puede ser una estructura de panal de abeja, o cualquier otra estructura que es capaz de ser preparada mediante el proceso de extrusión. Después de la extrusión, el monolito de panal de abeja extruido retiene su forma mientras se seca y a continuación se calienta a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para reaccionar o fusionar el material de formación cerámico y formar una matriz cerámica, presentando partículas de carbón activado dispersadas a través de la matriz o estructura cerámica, y exhibiendo una fuerza suficiente para su uso final pretendido. A continuación, se aplica al menos un precursor catalítico al monolito de carbón activado extruido acabado.

Alternativamente a la extrusión de una mezcla extruible para conformar un monolito de carbón activado auto-soportado acabado, dichos monolitos pueden conformarse comprimiendo una mezcla de carbón activado adecuado y aglomerante con un troquel o prensa, o haciendo pasar una mezcla adecuada a través de un troquel con una fuerza de arrastre adecuada. Por ejemplo, una mezcla de partículas de carbón activado y una resina polimérica, tal como un polímero termoplástico, puede comprimirse o arrastrarse para conformar un monolito y pirolizarse para convertir la resina en una matriz de carbón.

La aplicación de precursor catalítico al monolito de carbón activado acabado puede realizarse siguiendo cualquier método conocido por los especialistas en la técnica. En una realización, el monolito de carbón activado acabado se pone en contacto con una disolución que comprende al menos un precursor catalítico, tal como, por ejemplo, una disolución de cloruro de paladio. La disolución que comprende al menos un precursor catalítico, denominada a partir de este punto como "disolución de precursor catalítico", se pone en contacto con el monolito de carbón activado acabado a una velocidad controlada o pautada. "Velocidad controlada o pautada" se refiere a la adición de la disolución de precursor catalítico, o de otros componentes del proceso de recubrimiento, a una velocidad definida que logra el contacto deseado del precursor catalítico con el monolito de carbón activado acabado. "Velocidad definida" se refiere a cualquier velocidad que es capaz de ser reproducida o registrada. Por ejemplo, la "velocidad controlada o pautada" puede definirse como una velocidad de adición de disolución de precursor catalítico o de otro componente de recubrimiento entre aproximadamente 0,5 cm³/segundo/gramo de monolito de carbón activado acabado y 50 cm³/segundo/gramo de monolito de carbón activado acabado. En otro ejemplo, la velocidad pautada puede ser de 0,5 cm³/minuto/gramo de monolito de carbón activado acabado a aproximadamente 100 cm³/minuto/gramo de monolito de carbón activado acabado.

Se aprecia que el especialista en la técnica puede variar el tiempo o los incrementos de volumen de la adición de la disolución de precursor catalítico para alcanzar el proceso de aplicación de precursor catalítico deseado. Por ejemplo, la disolución de precursor catalítico puede añadirse al monolito de carbón activado acabado con una velocidad pautada de 15,0 cm³ cada 6,0 segundos para un monolito de carbón activado acabado de 6,0 gramos. La disolución de precursor catalítico se añade durante un periodo de tiempo que dará lugar a un catalizador monolítico de carbón activado que comprende un peso total de precursor catalítico en la cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5,0% en peso del peso total del catalizador monolítico de carbón activado. Se aprecia que el periodo

de tiempo dependerá de la concentración de la disolución de precursor catalítico, y de la velocidad controlada de adición de la disolución de precursor catalítico. Por ejemplo, la adición de la disolución de precursor catalítico puede durar entre aproximadamente 10,0 minutos y aproximadamente 1,0 horas.

5 El proceso de aplicación de precursor catalítico también puede comprender otros componentes tales como agua, agente tamponante, agente reductor opcional, y peróxido de hidrógeno opcional, base opcional y ácido opcional. El agua preferiblemente es desionizada. Tal como se usa en la presente memoria, "agente tamponante" se refiere a cualquier compuesto que resista cambios de pH tras la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases. Un agente tamponante comprende un ácido o base débil y su sal. Los ejemplos no limitativos de un agente tamponante incluyen, aunque sin limitación, carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico y bicarbonato sódico.
10 Tal como se usa en la presente memoria, "agente reductor" se refiere a cualquier sustancia que puede donar electrones a otra sustancia o disminuir los números de oxidación en otra sustancia. Los ejemplos no limitativos de agente reductor incluyen, aunque sin limitación, formiato sódico, formiato potásico, hidrógeno, borohidruro sódico, hipofosfito sódico, hidracina e hidrocioruro de hidracina. Los especialistas en la técnica apreciarán que no todos los metales, tal como metales básicos, requieren de un agente reductor.

15 En otra sub-realización, los cloruros de algunos metales, normalmente metales básicos, son solubles solo en agua. Otros, tal como los de platino o paladio, requieren ácido clorhídrico, o formar parte de un compuesto de cloruro potásico o sódico para mejorar la solubilidad. Por ejemplo, el cloruro de paladio se puede disolver en ácido clorhídrico. En otro ejemplo, se forma cloropaladito sódico añadiendo hidróxido sódico a cloruro de paladio disuelto en ácido clorhídrico. En la técnica se conocen otras combinaciones químicas para mejorar la solubilidad del precursor catalítico.

20 La temperatura de la disolución de precursor catalítico puede estar entre aproximadamente 30,0°C y aproximadamente 75,0°C. En otro ejemplo, la temperatura puede estar entre aproximadamente 50,0°C y aproximadamente 65,0°C. Preferiblemente, la temperatura es de 65,0°C.

La disolución de precursor catalítico habitualmente es ácida. Por ejemplo, el pH de la disolución de precursor catalítico puede oscilar entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 6,9. En otro ejemplo, el pH de la disolución de precursor catalítico puede oscilar entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 6,5. El proceso de aplicación de precursor catalítico puede llevarse a cabo en un entorno en el que el pH puede variar entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 13,0 dependiendo del equipamiento y los reactivos utilizados. Cabe destacar que el equipamiento de acero inoxidable (es decir, equipamiento que reacciona con ácidos) requiere un entorno de proceso de recubrimiento en el que el pH sea básico para evitar el deterioro del equipamiento. Alternativamente, puede ser adecuado usar equipamiento de vidrio o forrado de vidrio cuando se emplea un entorno ácido para la aplicación de precursor catalítico.
25
30

En otra realización, el método para fabricar el catalizador monolítico de carbón activado 10 incluye en primer lugar mezclar los ingredientes secos de la mezcla extruible y a continuación añadir los ingredientes líquidos a la mezcla seca; sin embargo, el orden en el que se añaden los ingredientes a la mezcla extruible puede variar alternando la mezcla de ingredientes secos y líquidos, siempre que se añada la cantidad apropiada de humedad para preparar una mezcla extruible que mantenga su forma durante y después de la extrusión. En la Patente de EE.UU. n° 5.914.294 se describe un monolito de carbón activado acabado adecuado.
35

El carbón activado está presente de forma deseable en la mezcla extruible en una cantidad entre aproximadamente 20 y aproximadamente 70 partes, en peso, y de forma más deseable, en una cantidad entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50 partes, en peso. Se puede usar una variedad de carbones activados en esta invención. Las superficies de carbón activado absorben compuestos orgánicos volátiles y otros agentes químicos. El carbón activado más adecuado dependerá de la aplicación pretendida, particularmente de la naturaleza del material a adsorber. De esta forma, las propiedades físicas del carbón activado, tales como el área superficial y la estructura porosa, pueden variar dependiendo de la aplicación pretendida. De forma deseable, el carbón activado tiene una superficie B.E.T. de nitrógeno entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2000 m²/g. De forma más deseable, el carbón activado tiene una superficie B.E.T. de nitrógeno entre aproximadamente 800 y aproximadamente 1800 m²/g, y de forma incluso más deseable, tiene una superficie B.E.T. de nitrógeno entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 1600 m²/g. El carbón activado adecuado también puede caracterizarse por presentar un tamaño de partícula tal que más del 40% en peso del carbón activado pasa a través de un tamiz de malla 200, y de forma más deseable, que presenta un tamaño de partícula tal que más del 65% en peso del carbón activado pasa a través de un tamiz de malla 200.
40
45
50

El carbón activado adecuado para uso en la presente invención puede prepararse a partir de una variedad de precursores que incluyen carbón bituminoso, lignito, turba, polímeros sintéticos, brea de petróleo, coque de petróleo, brea de alquitrán de carbón y materiales lignocelulósicos. Los materiales lignocelulósicos adecuados incluyen madera, polvo de madera, harina de madera, serrín, cáscara de coco, semillas de frutos, cáscaras de frutos secos, y huesos de fruta. Los carbones activados disponibles comercialmente adecuados incluyen el carbón activado Nuchar® disponible en Westvaco Corporation de Nueva York, N.Y., el carbón Acticarbone® disponible en Ceca SA de París, Francia, y el carbón Darco® y el carbón Norit® disponibles en Norit-Americas de Marshall, Texas.
55

El material formador de cerámico está presente en la mezcla extruible en una cantidad entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60 partes, en peso, y de forma más deseable, en una cantidad entre aproximadamente 30 y

aproximadamente 50 partes, en peso. El término material formador de cerámico significa un material basado en alúmina/silicato que, al calentar, es capaz de reaccionar con otros ingredientes para conformar una matriz cerámica de fase mixta cristal/vidrio de elevada resistencia. En esta aplicación, el material cerámico reaccionado proporciona una matriz para soportar el carbón activado, y tiene una resistencia suficiente para soportar el manejo y el uso del monolito en la aplicación pretendida, y mantener su forma pretendida sin agrietarse o desintegrarse de otro modo. El material formador de cerámica incluye de forma deseable una porción sustancial de material moldeable que es de naturaleza plástica y, por tanto, cuando se mezcla con líquido, puede moldearse o extruirse en una forma, y mantendrá dicha forma tras someterse a secado y cocción. Dicho material plástico o moldeable adecuado es una arcilla de bola. Una arcilla de bola disponible comercialmente particularmente adecuada es la arcilla de bola OLD MINE nº4, disponible en Kentucky-Tennessee Clay Company de Mayfield, KY. Otros materiales formadores de cerámico de tipo plástico adecuados incluyen, aunque sin limitación, caolines plásticos, minerales arcillosos de esmectita, bentonita y combinaciones de los mismos. La bentonita y las esmectitas se usan de forma deseable en combinación con arcilla de bola o caolín.

El material formador de cerámico también incluye de forma deseable un material de relleno no plástico, y reduce el encogimiento del monolito durante las etapas de secado y cocción. Un ejemplo no limitativo de un relleno cerámico adecuado es arcilla de caolín calcinada. Una arcilla de caolín calcinada disponible comercialmente particularmente adecuada es Glomax LL, disponible en Georgia Kaolin Company, Inc., de Union, N.J. El relleno preferiblemente está presente en la mezcla extruible en una cantidad de hasta aproximadamente 15 partes, en peso, y de forma más deseable, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 15 partes, en peso, y de forma incluso aún más deseable, entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10 partes, en peso. Otros materiales de relleno adecuados incluyen, aunque sin limitación, cianita calcinada, mullita, cordierita, grog de arcilla, sílice, alúmina y otros materiales cerámicos refractarios calcinados o no plásticos, y combinaciones de los mismos.

El material fundente está presente en la mezcla extruible en una cantidad entre aproximadamente 4 y aproximadamente 20 partes, en peso, y ayuda a la formación del enlace cerámico entre los materiales formadores de cerámico haciendo que las partículas de material formador de cerámico reaccionen entre sí y formen una matriz cerámica a una temperatura de llama inferior que si el material fundente no estuviera presente. De forma más deseable, el material fundente está presente en la mezcla extruible en una cantidad entre aproximadamente 4 y aproximadamente 10 partes, en peso. Los materiales fundentes adecuados incluyen, aunque sin limitación, materiales feldespáticos, particularmente nefelina sienita y feldespato, espodumena, sosa cáustica, potasa, silicato sódico, fritas de vidrio, otros fundentes cerámicos, y combinaciones de los mismos. Un material fundente disponible comercialmente particularmente deseado es la nefelina sienita MINEX®7 disponible en Unimin Specialty Materials, Inc. de Elco, Ill.

El aglomerante está presente en la mezcla extruida en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 9 por ciento, en peso, en base al contenido de sólido del aglomerante, y potencia la resistencia del monolito tras la extrusión de tal modo que el monolito extruido mantiene su forma e integridad tras la extrusión y durante el secado y la cocción. El aglomerante está presente de forma deseable en la mezcla extruida en una cantidad entre aproximadamente 2 y aproximadamente 7 por ciento, en peso, en base al contenido de sólidos del aglomerante. Un aglomerante particularmente adecuado es la metilcelulosa, y una metilcelulosa disponible comercialmente adecuada es la metilcelulosa METHOCEL A4M disponible en Dow Chemical Company de Midland, Mich. De forma deseable, la metilcelulosa está presente en la mezcla extruible en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 9 partes, en peso, de la mezcla extruible, y de forma más deseable, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 7 partes, en peso. Otro aglomerante adecuado, usado en combinación con metilcelulosa, es un aglomerante acrílico. Los ejemplos de dichos polímeros son JONREZ D-2106 y JONREZ D-2104 disponibles en Westvaco Corporation de Nueva York, N.Y., y el aglomerante acrílico Duramax que está disponible en Rohm & Haas de Montgomeryville, Pa. El polímero acrílico, que tiene una temperatura de transición vítrea media a elevada, está presente de forma deseable en una cantidad entre cero y hasta aproximadamente 4 partes, en peso, de la mezcla extruible, en base al contenido de sólidos del aglomerante acrílico. Otros aglomerantes adecuados incluyen polímeros de hidroxipropil metilcelulosa, CMC, polivinil alcohol, y otros aditivos de aglomerante/plastificante temporales.

Otro componente deseable de la mezcla extruible es el silicato sódico, que aumenta la resistencia tanto del monolito seco, pero no cocido, y del monolito cocido, y es un material fundente. El silicato sódico es por tanto un aglomerante cuando el monolito se encuentra en estado seco y un material fundente, y se añade a la mezcla extruible en forma de disolución. El silicato sódico está presente de forma deseable en la mezcla extruible en una cantidad de hasta aproximadamente 7 partes, en peso, en base al contenido de sólidos del silicato sódico, y de forma más deseable en una cantidad entre aproximadamente 0,0 y aproximadamente 7 partes, en peso, en base al contenido de sólidos del silicato sódico. Una disolución de silicato sódico disponible comercialmente adecuada es una disolución Tipo N, de 40% en sólidos, disponible en PQ Corporation, Industrial Chemicals Division, Valley Forge, Pa. Otros aglomerantes adecuados para el monolito seco incluyen sol de sílice y sol de alúmina.

La mezcla extruible incluye agua en una cantidad suficiente para preparar una mezcla extruible y de forma deseable incluye entre aproximadamente 60 y aproximadamente 130 partes de agua, en peso de ingredientes secos. Preferiblemente, el agua es enfriada antes de añadirse a la mezcla y más preferiblemente se añade al sistema a 0°C, o cerca de 0°C. Esta baja temperatura ayuda a mantener los ingredientes fríos durante el mezclado, y ayuda a

compensar cualquier liberación de calor que pueda producirse como resultado de mezclar los ingredientes, o como resultado de calentar la mezcla, que se produce como resultado de la acción mecánica de mezclado.

La mezcla extruible es conformada en una forma, que será la forma del monolito de carbón activado auto-soportado acabado, haciendo pasar la mezcla extruible a través de un troquel de extrusión. El monolito de carbón activado auto-soportado acabado habitualmente presenta una forma cilíndrica o de bloque, e incluye al menos un canal a lo largo de su longitud, y de forma deseable incluye una pluralidad de canales que se extienden a lo largo de la longitud del monolito de carbón activado auto-soportado acabado. El catalizador de monolito de carbón activado se diseña para colocarse en una corriente de un fluido que contiene uno o más reactivos químicos, de tal modo que el fluido es forzado a pasar a través de los canales del monolito. Idealmente, la cantidad de área superficial interna del catalizador monolítico de carbón activado expuesta al fluido se diseña para maximizar la eficacia de la reacción catalítica. Para el monolito de carbón activado auto-soportado acabado se prefiere una estructura con forma de panal de abeja. Los extruidos de panal de abeja son conocidos en la técnica de la cerámica y se han usado para producir monolitos cerámicos.

De forma deseable, la estructura de panal de abeja del monolito de carbón activado auto-soportado acabado presenta un área frontal abierta superior al 50 por ciento y de hasta aproximadamente el 85 por ciento, y de forma deseable de aproximadamente el 74 por ciento, tras el secado y la cocción. El área frontal abierta del monolito es el porcentaje de área abierta del monolito tomada a lo largo de un plano sustancialmente perpendicular de la longitud de canal del monolito. Adicionalmente, el monolito de carbón activado auto-soportado acabado de forma deseable presenta una estructura de panal de abeja con celdas cuadradas y aproximadamente 84 celdas por centímetro cuadrado (540 celdas por pulgada cuadrada). La estructura de panal de abeja de forma deseable presenta un salto de celda-a-celda de aproximadamente 0,109 centímetros (0,043 pulgadas), un espesor de pared de celda de aproximadamente 0,15 milímetros (6 mils), y un área frontal abierta de aproximadamente 0,0090 centímetros cuadrados (0,0014 pulgadas cuadradas) por celda. De forma más general, para una variedad de aplicaciones, la densidad de celdas puede variar entre 0,15 y 140 celdas por centímetro cuadrado (entre 1 y 900 celdas por pulgada cuadrada) o más, oscilando el espesor de pared de celda entre aproximadamente 3,81 milímetros (150 mils) y aproximadamente 0,1 milímetros (4 mils), y variando el salto de celda-a-celda entre aproximadamente 2,54 centímetros (1 pulgada) y aproximadamente 0,084 centímetros (0,033 pulgadas).

El monolito de panal de abeja de carbón activado extruido es secado de un modo que se previene la formación de grietas en la estructura. Para aliviar el agrietamiento, el monolito de panal de abeja de carbón extruido es secado de tal modo que el agua es eliminada a una velocidad sustancialmente igual en todo el monolito de panal de abeja de carbón. Los métodos de secado adecuados incluyen secado dieléctrico, secado por microondas, secado con aire caliente, con el monolito envuelto en plástico u otro paño húmedo, secado a vacío, secado por congelación, y secado en condiciones de humedad controlada.

Tras el secado, el monolito de panal de abeja de carbón activado extruido es sometido a cocción a una temperatura de entre aproximadamente 871 °C (1600 °F) y aproximadamente 1066 °C (1950 °F) y de forma deseable entre aproximadamente 1010 °C (1850 °F) y aproximadamente 1066 °C (1950 °F), en una atmósfera de nitrógeno o de otro elemento no oxidante, o ligeramente reductora. El monolito de panal de abeja de carbón activado debería cocerse a una temperatura suficiente para hacer reaccionar los materiales formadores de cerámico entre sí para crear una matriz que sirva de sostén al carbón activado y mantener la forma de panal de abeja de la extrusión. Los enlaces creados en la cocción deberían ser suficientes para crear una matriz con una resistencia capaz de soportar el manejo y el uso del catalizador monolítico de carbón en las aplicaciones pretendidas. El área superficial relativamente alta del material que conforma el monolito de carbón activado auto-soportado acabado lo convierte en un soporte catalítico deseable. Como se ha explicado anteriormente, el monolito de carbón activado auto-soportado acabado es poroso, y se puede aplicar un precursor catalítico sobre el exterior del monolito y a lo largo de la profundidad del monolito, a través de los poros y canales de las paredes del monolito.

En una realización deseada, el monolito de carbón activado auto-soportado acabado se prepara mediante extrusión de una mezcla que comprende: 30 partes, en peso, de carbón activado; 50 partes, en peso, de arcilla de bola; 10 partes, en peso, de arcilla caolín calcinada; 10 partes, en peso, de nefelina sienita; 2,5 partes, en peso, de metilcelulosa; 2,8 partes, en peso, de sólidos de silicato sódico; y 75 partes, en peso, de agua. El monolito de carbón activado auto-soportado acabado resultante presenta una elevada integridad estructural, exhibiendo una resistencia al aplastamiento axial de aproximadamente 103,4 bar (1500 psi) y un módulo de ruptura (MOR) de aproximadamente 10,34 bar (150 psi) en la dirección axial.

La resistencia de aplastamiento del monolito de carbón activado auto-soportado acabado variará dependiendo de las cantidades relativas de carbón y material formador de cerámico, de la temperatura de cocción, y del tamaño de partícula de los ingredientes. En realizaciones particulares, el monolito de carbón activado auto-soportado acabado puede incluir partículas de carbón activado en una cantidad entre aproximadamente 20 y aproximadamente 95% en peso del monolito de carbón activado auto-soportado acabado, preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 20 y aproximadamente 80% en peso del monolito de carbón activado auto-soportado acabado, y más preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50% en peso del monolito de carbón activado auto-soportado acabado. La mayor carga de carbón (superior al 80% en peso) se alcanza más

efectivamente con una matriz no cerámica, tal como carbón. La resistencia al aplastamiento axial del monolito de carbón activado auto-soportado acabado oscila de forma deseable entre 34,5 bar (500 psi) y 110,3 bar (1600 psi).

Reacciones catalíticas

5 En la presente invención, se proporciona un método para la reacción química catalítica que comprende poner en contacto al menos un reactivo con un catalizador monolítico de carbón activado que comprende (a) un monolito de carbón activado auto-soportado acabado que tiene al menos un canal a su través, y que comprende una matriz de soporte y partículas de carbón activado sustancialmente discontinuas dispersas a lo largo de la matriz de soporte, y (b) al menos un precursor catalítico en el monolito de carbón activado acabado.

10 El término "reactivo" tal como se usa en la presente memoria se refiere a cualquier compuesto químico en el que un catalizador puede afectar a una reacción química aumentando la velocidad de reacción, y/o reduciendo la energía de activación, y/o creando un estado de transición de menor energía cuando el compuesto químico está solo, en combinación con otro compuesto químico, o en combinación con al menos dos compuestos químicos de la misma especie.

15 "Reacción catalítica" o "reacción" tal como se usa en la presente memoria se refiere a una reacción catalítica heterogénea u homogénea.

La reacción catalítica heterogénea implica el uso de un catalizador en una fase diferente a los reactivos. Los ejemplos típicos implican un catalizador sólido con los reactivos en forma de líquidos o gases, en donde uno o más de los reactivos es adsorbido sobre la superficie del catalizador en los centros activos. La reacción catalítica homogénea, por otro lado, implica el uso de un catalizador en la misma fase que los reactivos.

20 En el método según la invención, se hace pasar nitrobenzono a través del catalizador monolítico de carbón activado que comprende paladio, y en condiciones de presión de hidrógeno. El resultado es la producción de anilina.

Ejemplo 1

25 Se añaden aproximadamente 2 L de agua desionizada a un reactor de vidrio calefactado de 3 L, y agitado con un motor de velocidad variable unido a una turbina de plástico. La temperatura fue la ambiental, y se registró mediante un termopar conectado a un dispositivo de registro. Se añadió una cantidad de carbonato sódico al agua en el reactor de agitación de tal modo que se elevara el pH hasta aproximadamente 10,5.

Se colocó un monolito de carbón activado auto-soportado acabado preparado según la Patente de EE.UU. nº 5.914.294 en el reactor de tal modo que se hiciera pasar la disolución acuosa de carbonato sódico de forma uniforme a través de las celdas del monolito, según se agitaba la disolución.

30 En otro recipiente de vidrio, se preparó una disolución de cloruro de paladio de tal modo que presentara una carga de metal de paladio en peso del monolito de carbón de 0,1%. El pH de dicha disolución se ajustó a un pH de 4,0 usando bicarbonato sódico. Dicha disolución se introdujo en el reactor.

Tras introducir la disolución de paladio, el reactor se calentó mediante un dispositivo de control de temperatura electrónico, fijando una rampa hasta 65°C en 30 minutos.

35 Después de que la temperatura del reactor se hubiera estabilizado a 65°C, se introdujo en el reactor una disolución de formiato sódico, y se dejó que el reactor se agitara durante otros 30 minutos adicionales.

Se desconectó la potencia de calefacción y se dejó que el reactor se enfriara por debajo de 40°C, tras lo cual se detuvo la agitación, y se retiró el catalizador monolítico de carbón activado, lavándolo de minerales, tal como cloruros, mediante el uso de agua desionizada.

Ejemplo 2

40 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, se usó un monolito de carbón activado auto-soportado acabado preparado según la Patente de EE.UU. nº 5.914.294 para preparar un catalizador con una carga de metal de paladio del 5% en peso del catalizador monolítico de carbón activado.

45 Los ingredientes se incrementaron en proporción a la cantidad de metal de paladio usado en este Ejemplo 2, con respecto al Ejemplo 1.

Ejemplo 3

El catalizador monolítico de carbón activado del Ejemplo 2 fue evaluado en términos de actividad catalítica usando nitrobenzono como reactivo test.

50 El catalizador monolítico de carbón activado se colocó en la botella de vidrio de 500 mL de una Bomba Rocking Parr. Se añadió una cantidad de 2 mL de nitrobenzono puro a la botella de vidrio junto con 50 mL de metanol para actuar

como disolvente. La botella se insertó en la bomba Rocking Parr a temperatura ambiente, que era de 22°C en el momento del ensayo.

5 La botella se presurizó a 5,15 bar (60 psig) con hidrógeno puro. Cuando se inició la agitación de la botella, se registró el tiempo y la presión de hidrógeno en la botella. Se observó que la presión de hidrógeno disminuye desde 5,15 bar (60 psig) hasta 4,0 bar (43,5 psig) en 255 segundos. Se observó que la temperatura del contenido de la botella ascendía desde 22°C hasta 31°C en el mismo periodo de tiempo. Éstas son indicaciones indirectas de una reacción catalítica que se está produciendo entre nitrobenzeno e hidrógeno debido a la presencia del catalizador monolítico de carbón activado en la botella.

10 Otras evaluaciones adicionales de la reacción fueron ensayos sin catalizador monolítico de carbón activado presente en la botella de ensayo que contenía el nitrobenzeno y la disolución de metanol como se ha descrito antes, donde no se observó ningún aumento de la temperatura ni descenso de la presión de hidrógeno desde los 5,15 bar (60 psig), y otro ensayo con esponja de paladio en lugar del catalizador monolítico de carbón, en donde se observó una ligera caída de la presión de hidrógeno, pero no se observó ningún cambio apreciable de temperatura.

15 Aunque la invención se ha descrito en detalle con respecto a las realizaciones específicas de la misma, los especialistas en la técnica apreciarán que, a partir de las enseñanzas anteriores, se pueden concebir fácilmente alteraciones, variaciones y equivalentes de dichas realizaciones. Por consiguiente, el alcance de la presente invención debería establecerse a partir de las reivindicaciones anexas y de cualesquier equivalentes de las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reacción química catalítica que comprende hacer pasar nitrobenzeno a través de un catalizador monolítico de carbón activado en atmósfera de hidrógeno a presión para formar anilina, en donde el catalizador monolítico de carbón activado comprende
- 5 (a) un monolito de carbón activado auto-soportado acabado que presenta paredes que definen al menos un canal a su través, y que comprende una matriz cerámica de soporte y partículas de carbón activado sustancialmente discontinuas dispersas a lo largo de la matriz cerámica de soporte, presentando las paredes una superficie exterior, profundidad, y canales hacia el interior de las paredes, y
- 10 (b) al menos un precursor catalítico que comprende paladio y capaz de crear un sitio catalíticamente activo en dicho monolito de carbón activado auto-soportado acabado, estando el al menos un precursor catalítico aplicado al monolito de carbón activado auto-soportado acabado, en donde el al menos un precursor catalítico que comprende paladio está dispuesto sobre la superficie exterior de las paredes y dentro de los canales en la profundidad de las paredes del monolito del monolito de carbón activado auto-soportado acabado.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la reacción química catalítica se opera a alta velocidad.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un precursor catalítico que comprende paladio incluye un modificador seleccionado del grupo que consiste en potasio, calcio, magnesio, óxidos sódicos hidratados, e hidróxidos sódicos.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un precursor catalítico que comprende paladio está presente sobre el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 5,0% en peso del catalizador monolítico de carbón activado.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el monolito de carbón activado auto-soportado acabado presenta una resistencia de aplastamiento axial entre aproximadamente 34,5 bar (500 psi) y aproximadamente 110,3 bar (1600 psi).
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado están presentes en el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 20 % y aproximadamente 95 % en peso del monolito, y la matriz de soporte está presente en el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 80 y aproximadamente 5 % en peso del monolito de carbón activado auto-soportado acabado.
- 30 7. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado están presentes en el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 20 y aproximadamente 80% en peso del monolito, y el cerámico está presente en el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 80 % y aproximadamente 20 % en peso del monolito de carbón activado auto-soportado acabado.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado están presentes en el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 50 % en peso del monolito y el cerámico está presente en el monolito de carbón activado auto-soportado acabado en una cantidad entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 50 % en peso del monolito de carbón activado auto-soportado acabado.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado derivan de materiales seleccionados del grupo que consiste en carbón bituminoso, lignito, turba, polímeros sintéticos, brea de petróleo, coque de petróleo, brea de alquitrán de carbón y materiales lignocelulósicos.
10. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado derivan de materiales lignocelulósicos seleccionados del grupo que consiste en madera, polvo de madera, harina de madera, serrín, cáscara de coco, semillas de frutos, cáscaras de frutos secos, y huesos de fruta.
- 45 11. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado se caracterizan por un área superficial B.E.T. de nitrógeno entre aproximadamente 600 m²/g y aproximadamente 2000 m²/g.
12. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado se caracterizan por un área superficial B.E.T. de nitrógeno entre aproximadamente 800 m²/g y aproximadamente 1800 m²/g.
13. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado se caracterizan por un área superficial B.E.T. de nitrógeno entre aproximadamente 1000 m²/g y aproximadamente 1600 m²/g.
- 50 14. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado se caracterizan por presentar un tamaño de partícula tal que más del 40 % en peso del carbón activado pasa a través de un tamiz de malla 200.

15. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas de carbón activado se caracterizan por presentar un tamaño de partícula tal que más del 65 % en peso del carbón activado pasa a través de un tamiz de malla 200.
- 5 16. El método de la reivindicación 1, en donde el monolito de carbón activado auto-soportado acabado se prepara según un proceso que comprende extruir una mezcla extruible que comprende las partículas de carbón activado, un material formador de cerámica, material fundente y agua, secar el monolito extruido, y cocer el monolito secado a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para fundir el material formador de cerámica y formar la matriz cerámica.
17. El método de la reivindicación 16, en donde el material fundente es un mineral feldespático.
18. El método de la reivindicación 17, en donde el mineral feldespático es nefelina sienita.
- 10 19. El método de la reivindicación 16, en donde el material fundente comprende además silicato sódico.
20. El método de la reivindicación 16, en donde el material formador de cerámica se selecciona del grupo que consiste en arcilla de bola, caolines plásticos, minerales de arcilla esmectita, bentonita, y combinaciones de los mismos.
21. El método de la reivindicación 16, en donde el material formador de cerámica comprende además un material de relleno que reduce el encogimiento.
- 15 22. El método de la reivindicación 21, en donde el material de relleno que reduce el encogimiento es arcilla de caolín.
23. El método de la reivindicación 1, en donde el monolito de carbón activado auto-soportado acabado presenta una pluralidad de canales a su través para recibir un flujo de fluido, y un área frontal abierta superior al 50% y hasta del 85%.
- 20 24. El método de la reivindicación 1, en donde el monolito de carbón activado auto-soportado acabado tiene forma de panal de abeja.

