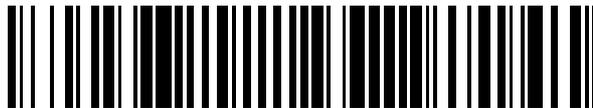


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 517**

21 Número de solicitud: 201131674

51 Int. Cl.:

B01J 23/745 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.10.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.05.2013

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)
Ciudad Univ. de Cantoblanco. C/ Einstein, 3 2
28049 Madrid ES

72 Inventor/es:

RODRÍGUEZ JIMÉNEZ, Juan José;
ZAZO MARTÍNEZ, Juan Antonio;
MARTÍNEZ FIERRO, Cristina;
BEDIA GARCÍA-MATAMOROS, Jorge y
CASAS DE PEDRO, José Antonio

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVO.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo (obtenido por activación química de lignina). Además, la invención se refiere al catalizador obtenido mediante dicho procedimiento y su uso en la eliminación de contaminantes recalcitrantes de las aguas, más concretamente para la eliminación de contaminantes mediante oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno, a temperaturas moderadas (50-90°C) y presión atmosférica.

ES 2 402 517 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención describe un método de preparación de catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo, aplicables para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes de las aguas mediante oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno, a temperaturas moderadas (50-90°C) y presión atmosférica. Los catalizadores desarrollados unen a su buena actividad una alta estabilidad, lo que permite mantenerlos en servicio por largos periodos de tiempo, superando así el inconveniente de los catalizadores de hierro sobre carbón activo previamente preparados por métodos convencionales, en los que se producía una rápida desactivación, debido a la fuerte lixiviación de la fase metálica activa en las condiciones de operación del proceso de oxidación avanzada con H₂O₂.

15 Por tanto, la presente invención pertenece al campo de la química inorgánica con aplicaciones medioambientales.

ANTECEDENTES

La descontaminación efectiva de las aguas residuales industriales se ha convertido en un importante problema durante las últimas décadas. En muchos países la legislación impone límites de vertido cada vez más restrictivos con el objetivo de proteger la salud humana y el medioambiente. Estos efluentes contienen frecuentemente contaminantes que son tóxicos y resistentes a sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales. El fenol y sus derivados son compuestos fundamentales para las industrias petroquímica, química y farmacéutica y además también se generan como intermediarios en la oxidación de hidrocarburos aromáticos de elevado peso molecular. Por lo tanto el fenol se utiliza habitualmente como compuesto modelo para los estudios de tratamientos de descontaminación de aguas residuales. La oxidación húmeda con aire (WAO) y la oxidación húmeda catalítica con aire (CWAO) se han utilizado para tratar aguas residuales contaminadas con fenol. Sin embargo, estos procesos necesitan elevadas presiones y temperaturas sensiblemente por encima de las condiciones ambientales, lo que afecta negativamente a su coste. En la última década una parte importante de la investigación se ha centrado en los procesos de oxidación avanzada (AOPs), los cuales operan a temperaturas y presiones en torno a las ambientales. Una alternativa para reducir la severidad de las condiciones de reacción de los procesos de WAO y CWAO es el uso de peróxido de hidrógeno (CWPO) que emplea este compuesto para oxidar incluso algunos de los contaminantes más resistentes.

Entre los procesos que usan peróxido de hidrógeno, el sistema Fenton constituye la solución más desarrollada. En este proceso el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de iones ferrosos produciendo radicales hidroxilo, los cuales tiene una gran capacidad de oxidación. La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales ha suscitado gran interés debido al bajo coste de las sales ferrosas, a su baja toxicidad y a que el peróxido de hidrógeno es sencillo de manejar y el exceso se descompone en productos inocuos. Asimismo, los requerimientos de equipamiento son bajos y las condiciones de reacción son suaves (presión atmosférica y baja temperatura). Todas estas características hacen que algunos autores hayan postulado este proceso como el más económico. Sin embargo, el proceso Fenton adolece de algunos inconvenientes, especialmente la pérdida del hierro empleado como catalizador disuelto en el agua tratada, lo que, además, obliga a su eliminación de la misma, incorporando etapas adicionales y exigiendo la correcta gestión de los lodos generados, todo ello con la consiguiente repercusión económica. Estos inconvenientes pueden evitarse mediante el empleo de un catalizador sólido (proceso Fenton heterogéneo). La fase activa está constituida por metales de transición, aunque habitualmente se trata de hierro, soportados sobre carbón activo, alúmina, sílice, tamices moleculares mesoporosos, zeolitas, arcillas pilareadas o resinas de intercambio iónico. Los mayores inconvenientes del proceso Fenton heterogéneo se derivan de la lixiviación de la fase activa cuando el pH del medio se reduce a valores en torno a 3, el cual es por cierto el valor óptimo de funcionamiento del proceso Fenton. En el caso de la utilización de hierro como fase activa, el ácido oxálico, uno de los principales productos de reacción en la oxidación de un amplio espectro de compuestos orgánicos merece una especial atención, ya que se ha demostrado que es el principal responsable de la lixiviación del hierro de los catalizadores siendo además un compuesto refractario al tratamiento por CWPO.

Son más escasas las publicaciones centradas en Fenton heterogéneo utilizando como soporte del catalizador carbón activo [Rey et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 69; Zazo et al., *Catalysis Today* 143 (2009) 341]. Los carbones activos presentan algunas importantes ventajas cuando son usados en la preparación de catalizadores tales como una elevada área específica, alta estabilidad térmica y química y la posibilidad de obtenerlos a partir de muy diversos materiales, incluidos residuos de tipo lignocelulósico. La lignina es el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Esta macromolécula existe en la mayor parte de los vegetales, especialmente en los lignicelulósicos, y se obtiene en grandes cantidades como subproducto o residuo en la industria pastero-papelera, en la que mayoritariamente se quema como combustible en las operaciones de recuperación de reactivos. Por lo tanto, el desarrollo de vías alternativas para el aprovechamiento de la lignina tiene un gran interés para este tipo de industria. El bajo coste y la gran disponibilidad de la lignina han propiciado la investigación de sus posibilidades como precursor para la preparación de materiales carbonosos del alto valor añadido como carbones activos [Hayashi et al., *Carbon* 38 (2000) 1873; Bedia et al., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (2007) 548], catalizadores de carbón [Bedia et

al., *Carbon* 47 (2009) 286] o materiales compuestos [Thielemans et al., *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002) 323].

5 La preparación de carbones activos mediante activación química con cloruro de hierro ha sido escasamente investigada [Oliveira et al., *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 87] a pesar de que esta sal muestra indudables ventajas con respecto a otros agentes activantes tradicionales, tales como, su bajo coste y que es más inocua desde un punto de vista medioambiental. Hasta la fecha los carbones activos soportados con hierro preparados para el proceso Fenton heterogéneo se han obtenido mediante impregnación de una sal de hierro sobre la superficie de un carbón activo [Zazo et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261; Rey et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 69; Zazo et al., *Catalysis Today* 143 (2009) 341]. Sin embargo, en las condiciones de operación ($\text{pH} \approx 3$, $T \approx 50\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$) se produce una importante lixiviación de la fase activa, acentuada por la presencia de ácido oxálico en el medio, dando como resultado una rápida desactivación del catalizador. Mediante la activación con cloruro de hierro se persigue un doble objetivo: (i) obtener carbones activos con una estructura porosa bien desarrollada y (ii) introducir hierro anclado establemente a la matriz del carbón, que actúe como fase activa, evitando, o al menos reduciendo sensiblemente, la lixiviación en las condiciones de reacción.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

20 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de catalizadores de hierro/carbón activo, mediante soluciones acuosas de cloruro de hierro, que permiten una eficaz oxidación húmeda catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno, empleando fenol como compuesto modelo, con alta conversión y estabilidad.

25 A diferencia de otros catalizadores, los obtenibles por el procedimiento de la presente invención, son capaces de oxidar fenol sin que se produzca lixiviación de la fase activa, el hierro. Algunos de los catalizadores desarrollados presentan además una alta estabilidad, operando durante más de 25 horas sin que se observaran signos de lixiviación de hierro, lo que permite un uso prolongado de los mismos. Esta alta estabilidad reduce drásticamente la frecuencia de regeneración del catalizador, con la consiguiente repercusión favorable sobre la economía del sistema.

30 Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo (obtenido por activación química de lignina) que comprende las siguientes etapas:

- a) lavado ácido de lignina y posterior aclarado y secado;
- b) impregnar el producto de la etapa a) con una solución acuosa de una sal de hierro;
- c) secado del producto procedente de la etapa b) a temperatura ambiente;
- 35 d) tamizado del producto obtenido en la etapa c) hasta obtener un tamaño de partícula inferior de $100\text{ }\mu\text{m}$
- e) activación del producto de la etapa d) mediante carbonización en atmósfera inerte;
- f) lixiviar el producto de la etapa e) mediante una solución ácida.

40 Según una primera realización preferida, en la etapa (a) del procedimiento el lavado ácido de la lignina se lleva a cabo mediante una disolución acuosa de un ácido a una concentración de entre el 0,5 y 4% en peso. Preferiblemente el ácido se puede seleccionar de la lista que comprende, pero sin limitarse a, ácido sulfúrico, nítrico, fluorhídrico o clorhídrico, preferiblemente el ácido es ácido sulfúrico y más preferiblemente el ácido sulfúrico se encuentra al 2% en peso.

45 La lignina se utiliza como materia prima carbonosa para su utilización como soporte de carbón activo del catalizador de la invención. Dicha lignina se obtiene por métodos conocidos por cualquier experto en la materia y sobre todo por la industria de la celulosa.

50 Cualquier técnica de lavado, conocida por cualquier experto en la materia, podría servir, sin embargo de manera preferida se lleva a cabo un lavado mediante agitación y posterior filtrado a través de placa porosa.

Después del lavado ácido se lleva a cabo una etapa de aclarado y secado del producto obtenido, antes de continuar con la etapa (b). El aclarado (de la lignina) se lleva a cabo mediante agua destilada hasta obtener pH neutro en el agua de lavado. Finalmente, se somete a la lignina, ya libre de cenizas, a un proceso de secado mediante cualquier procedimiento conocido por un experto en la materia.

55 El secado de la lignina tratada según se ha descrito anteriormente se efectúa preferiblemente a temperatura ambiente durante un periodo que puede estar comprendido entre 20 y 30 horas, preferiblemente entre 22 y 26 horas, y posterior calentamiento hasta una temperatura de 50 a $70\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de $60\text{ }^\circ\text{C}$, con una rampa de temperatura comprendida entre 5 y $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo dicha temperatura durante al menos aproximadamente unas 24 horas. En una realización preferida, la rampa de temperatura aplicada está comprendida entre 8 y $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

60 Por "temperatura ambiente" se entiende en la presente invención una temperatura de entre $18\text{ }^\circ\text{C}$ y $30\text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente de entre $22\text{ }^\circ\text{C}$ y $28\text{ }^\circ\text{C}$ y aún más preferiblemente $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Como "sales de hierro" se entiende cualquier sal inorgánica de hierro, tal como, por ejemplo, cloruro de hierro o nitrato de hierro. En una realización preferida la sal de hierro es cloruro de hierro y más preferiblemente cloruro de hierro hexahidrato. Aún más preferiblemente la sal de hierro esta en solución acuosa en una concentración de entre 300 y 700 g/l, más preferiblemente entre 400 y 600 g/l, aún más preferiblemente la solución es de 500g/l.

En la etapa (b) del procedimiento de la invención, cualquier técnica de impregnación conocida por un experto en la materia puede ser empleada. De manera preferida, la impregnación se realiza mediante el método de impregnación húmeda incipiente. Para ello, una vez molido, tamizado hasta un tamaño de partícula inferior a 100µm, y secado el soporte, es decir la lignina tratada según se ha descrito anteriormente, se adiciona lentamente sobre éste la solución acuosa de la sal de hierro bajo agitación continua.

Según otra realización preferida, en la etapa (c) del procedimiento la etapa de secado se efectúa realizando inicialmente un secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 20 y 30 horas, preferiblemente entre 22 y 26 horas, y posterior calentamiento a una temperatura de 50 a 70°C, preferiblemente de hasta aproximadamente 60 °C, con una rampa de temperatura comprendida entre 5 y 15 °C/min, manteniendo dicha temperatura durante al menos aproximadamente unas 24 horas. En una realización preferida, la rampa de temperatura aplicada está comprendida entre 8 y 12 °C/min.

Según otra realización preferida, en la etapa (e) del procedimiento, la activación se lleva a cabo mediante carbonización en atmósfera inerte, calentando desde temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida entre 600 y 1000°C, más preferiblemente entre 700 y 850 °C, preferiblemente manteniendo dicha temperatura entre 2 y 6 horas. Cualquier técnica de activación conocida por un experto en la materia puede ser empleada. El calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de carbonización se puede efectuar a una velocidad comprendida entre 5 y 15 °C/min, preferiblemente a una velocidad de 10 °C/min.

Por "atmósfera inerte" se entiende a la atmósfera creada por la presencia de un gas inerte, es decir, un gas no reactivo bajo unas determinadas condiciones de trabajo químico que se presentan todos en estado gaseoso. Los gases inertes más comunes son el nitrógeno y los gases nobles. Preferiblemente en la presente invención el gas inerte es nitrógeno.

Según otra realización preferida, en la etapa (f) del procedimiento, la solución ácida mediante la cual se lixivia el producto procedente de la etapa (e) se selecciona entre una solución de ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fluorhídrico, más preferiblemente una solución de ácido clorhídrico, aún preferiblemente a una concentración 1N. En una realización más preferida, la lixiviación supone poner en contacto entre 100 ml y un 1l de solución acuosa de ácido, preferiblemente HCl, por cada gramo de producto procedente de la etapa (e), preferiblemente durante un periodo de entre aproximadamente 12 y 48 horas. En otra realización más preferida, el volumen de solución es de 100 ml por cada gramo de producto y el periodo de contacto es de aproximadamente 24 horas.

Después de la etapa del lixiviado, el producto obtenido preferiblemente se filtra, usando por ejemplo una placa porosa, o cualquier otra técnica conocida por un experto en la materia, seguido de aclarado con agua destilada hasta pH neutro del agua de lavado y se seca, preferiblemente el secado se puede realizar según el procedimiento detallado anteriormente en el secado de la etapa (c) o el secado del producto aclarado obtenido en la etapa (a).

De esta manera mediante la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo de elevada estabilidad, obtenidos por activación química de lignina con una sal de hierro, que permiten la eliminación de compuestos recalcitrantes de aguas, preferiblemente estas aguas son efluentes líquidos residuales, mediante oxidación húmeda catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno (CWPO), trabajando a preferiblemente a presión atmosférica y temperatura moderada, preferiblemente la temperatura sería de entre 45 y 95°C y más preferiblemente de entre 50 y 90 °C.

Por "presión atmosférica" se entiende en la presente invención una presión de aproximadamente 1 atmósfera.

Por "compuestos recalcitrantes" se entiende en la presente invención la materia orgánica contaminante contenida en efluentes líquidos, como por ejemplo pero sin limitarse a compuestos fenólicos. Preferiblemente dichos efluentes líquidos son aguas procedentes de procesos industriales, que contienen contaminantes como por ejemplo organoclorados, como pueden ser el clorofenol, clorobenceno, cloroguaicol, dibenzofurano y dibenzodioxinas. Preferiblemente la materia orgánica a eliminar es fenol.

Tal como se ha mencionado previamente, los catalizadores obtenidos según el procedimiento de la invención permiten una eficaz oxidación de los compuestos recalcitrantes contenidos en efluentes líquidos, con una elevada estabilidad, sin que se observen signos de lixiviación de la fase activa del catalizador.

Por tanto, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a los catalizadores obtenibles mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Los catalizadores de la invención tienen preferiblemente un tamaño de poro de entre 2 y 50 nm.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de los catalizadores de la invención para la eliminación de contaminantes recalcitrantes de las aguas. De manera preferida, el contaminante es el fenol.

5 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de contaminantes recalcitrantes de las aguas por oxidación húmeda catalítica en presencia de peróxido de hidrógeno (CWPO) y de los catalizadores anteriormente descritos, trabajando a presión atmosférica y temperatura moderada, preferiblemente la temperatura sería de entre 45 y 95°C y más preferiblemente de entre 50 y 90 °C. De manera preferida el contaminante es el fenol.

10 Este procedimiento consiste en la generación de radicales hidroxilo, de gran poder oxidante, por la descomposición del H_2O_2 en medio ácido (con un pH 1 a 5, preferiblemente pH aproximadamente 3) a radicales hidroxilo, en presencia de un catalizador, que, en el caso de la presente invención, es el catalizador de hierro sobre carbón activo.

15 En una realización preferida, el procedimiento de CWPO de la invención se realiza con una relación en peso entre el contaminante, el peróxido de hidrógeno y el catalizador de 1:5:5. Como por ejemplo, con una concentración inicial de fenol de 100 mg/l, una concentración inicial de H_2O_2 de 500 mg/l y una concentración de catalizador de 500 mg/l. El pH inicial se ajusta aproximadamente a 3.0, preferiblemente usando una solución diluida de HCl.

20 El término "oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno" (*catalytic wet peroxide oxidation*, CWPO), incluye diversas variantes. De entre ellas el reactivo Fenton es una de las opciones más frecuentes. En este proceso el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de hierro, produciendo radicales hidroxilo, los cuales tiene una gran capacidad de oxidación.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

30 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

Figura 1: Ensayo de estabilidad en continuo empleando el catalizador FeC-800-2. (Condiciones de operación: 100 mg/l fenol; 500 mg/l H_2O_2 ; pH₀: 3; T: 50°C; Caudal: 100 ml/h; Volumen reacción: 400 ml; t_{RH}: 4h).

35 **Ejemplos**

Ejemplo 1. Preparación de los catalizador hierro/carbón activo.

40 Se prepararon diferentes catalizadores de hierro/carbón activo usando lignina como materia prima carbonosa. La fabricación de pastas celulósicas por los procesos al sulfato (kraft) y a la sosa deja como residuo unas lejías alcalinas con una alta concentración de materia lignínica disuelta (lejías negras). Dichas lejías mayoritariamente se evaporan e incineran para recuperar energía y reactivos. También pueden secarse directamente o precipitar de ellas, mediante ácido sulfúrico, la lignina disuelta, lo que permite abrir vías alternativas de valorización.

45 Para reducir el contenido en cenizas, este residuo lignínico procedente de las lejías negras se lava con H_2SO_4 (2% en peso) y posteriormente se aclara con agua destilada hasta pH próximo a la neutralidad. Finalmente, el sólido se seca en estufa, a 60°C, hasta pesada constante, durante al menos 24 horas. La lignina, ya prácticamente libre de cenizas, se impregna con 3,2 ml de una disolución acuosa de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (500 g/l) por cada gramo de lignina, de tal forma que la relación $FeCl_3$ /lignina sea 1/1 (en peso). El proceso se lleva a cabo por impregnación a humedad incipiente. Con el fin de facilitar el mojado, a la disolución precursora se añade una pequeña cantidad de tensioactivo (dodecilsulfato sódico).

50 La mezcla obtenida se seca durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se mantiene otras 24 horas en estufa a 60 °C. A continuación se muele y se tamiza hasta un tamaño de partícula inferior a 100 µm.

55 La mezcla $FeCl_3$ /lignina se calienta en atmósfera inerte (N_2) con objeto de desarrollar una estructura porosa en el material resultante. El proceso se lleva a cabo a temperaturas de 700, 800 y 850°C, con tiempos de activación de 2, 4 y 6 horas. Los experimentos se realizaron en un horno discontinuo vertical (HDV). Esta instalación está constituida por la cabeza del reactor, que es una unión cónica de cuarzo esmerilada (45/40). Presenta una entrada lateral para el gas y un cierre superior cónico esmerilado (19/26) en el que se inserta una varilla de cuarzo de 6 mm de diámetro cuyo extremo inferior termina en forma de percha. Esta varilla sostiene la cápsula de cuarzo de 25 mm de diámetro y 40 mm de altura, en la que se coloca la muestra. La zona caliente consta de un tubo cilíndrico de cuarzo de 48 mm de diámetro y 500 mm de longitud con un cierre superior (45/40mm) y otro inferior (29/32mm). El cierre inferior del reactor presenta una boca lateral para la salida de gases y otra central por la que se introduce un termopar (tipo K) hasta la zona de reacción para la medida y control de la temperatura. El cuerpo del reactor se calienta mediante un sistema de resistencia

65

eléctrica/refractario que rodea el mismo, dotado de control de temperatura (TOHO TTM-000) para garantizar las condiciones térmicas seleccionadas en la zona de reacción. El reactor presenta una línea de gases para garantizar la atmósfera requerida para cada experimento. El caudal de gas está controlado mediante un sistema constituido por una unidad de control (TOHO TTM-000), un medidor de flujo másico (Bronkrost Hig-Tech) y una válvula de control. El sistema permite controlar el caudal entre 0 y 100 ml/min (c.n.). En todos los casos se ha empleado un caudal de N₂ de 50 ml/min (c.n.). Para llevar a cabo los ensayos de activación de lignina en el HDV, primeramente se introduce la muestra a temperatura ambiente hasta la zona caliente, se selecciona el caudal de gas y la temperatura a la que se desea realizar la activación, se abre el paso de gas durante 20 min para asegurar la completa evacuación del aire del interior y transcurrido este tiempo se acciona el controlador PID de temperatura para que comience la rampa de calentamiento.

Finalmente, el sólido obtenido se somete a un proceso de lixiviación con HCl (1N) a 50°C, con el fin de eliminar el hierro que no forma parte de la estructura y que se encuentra ocluido o bloqueando la entrada a los poros. Para ello se ponen en contacto 100 ml de disolución acuosa de HCl (1N) por cada gramo de sólido durante un periodo de tiempo de hasta 24 h, repitiendo la operación, si bien no se producen aumentos significativos en la cantidad lixiviada para tiempos de contacto superiores a una hora. El contenido de hierro en el catalizador después de la lixiviación se determinó mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), y es en todos los casos relativamente bajo (<1%) tal y como se recoge en la Tabla 1.

Los catalizadores de hierro preparados se identifican con "FeC" seguido de un número que representa la temperatura de activación en grados Celsius y otro número que representa el tiempo de activación en horas. Esta Tabla resume además los parámetros estructurales obtenidos a partir de las isoterms de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. La Tabla 1 muestra, además, a efectos de comparación las características de un catalizador obtenido a partir de un carbón activo comercial al que se le ha depositado un total de un 4% de hierro por un proceso de humedad incipiente usando una solución de nitrato de hierro (Fe/AC 4%).

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	A _t (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{mesop} (cm ³ /g)	Fe (%)
FeC-700-2	654	34	0.28	0.03	0.65
FeC-800-2	791	26	0.34	0.02	0.66
FeC-800-4	818	31	0.35	0.02	0.60
FeC-800-6	749	57	0.31	0.05	0.62
FeC-850-2	804	30	0.31	0.03	0.95
Fe/AC 4%	781	118	0.27	0.16	4.00

Tabla 1.

En la Tabla 1 (Contenido en Fe y textura porosa de los catalizadores preparados), A_{BET} corresponde a la superficie específica del catalizador, determinada por el método BET, A_t es el área externa o área no microporosa y V_{micro} y V_{meso} representan los volúmenes de micro y mesoporos, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Tabla 1, la adición de FeCl₃ y posterior calentamiento según el procedimiento descrito, genera materiales con un desarrollo significativo de porosidad. Los valores obtenidos indican que se trata de sólidos esencialmente microporosos. La etapa de lixiviación con HCl conduce a un aumento del volumen de poros, debido a la eliminación del hierro que bloquea parcialmente la entrada a los mismos. En lo que se refiere a la influencia de las condiciones de preparación, temperaturas de activación por encima de 800°C no parecen conducir a cambios significativos en la estructura porosa de los catalizadores. Un aumento del tiempo de activación, en el intervalo de 2 a 6 horas aumenta el volumen de mesoporos.

Ejemplo 2. CWPO de fenol sobre los diferentes catalizadores a 50 °C.

Se realizaron experimentos de CWPO de fenol, con una concentración de partida de 100 mg/l, una concentración inicial de H₂O₂ de 500 mg/l y una concentración de catalizador de 500 mg/l, a presión atmosférica y a una temperatura de reacción de 50 °C. El pH inicial se ajustó a 3, usando una solución diluida de ácido clorhídrico. Los catalizadores utilizados fueron preparados siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

La reacción se llevó a cabo en botes de cristal con tapón de 100 ml agitados en un baño termostático con un volumen de reacción de 50 ml. La concentración inicial de H₂O₂ se corresponde con la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar completamente el fenol a CO₂ y H₂O.

Las concentraciones de fenol y otros compuestos aromáticos intermedios de oxidación se cuantificaron por HPLC. Los ácidos de cadena corta se analizaron mediante cromatografía iónica. El carbono orgánico total (COT) se cuantificó con un analizador de COT equipado con detector de infrarrojos. El Fe lixiviado a la fase líquida se analizó mediante el método de la ortofenantrolina [Sandell, *Colorimetric Determination of Trace of Metals*, Interscience Pubs., Nueva York, 1959], usando un espectrómetro de UV a una longitud de onda de 510 nm.

El término “carbono orgánico total (COT)” se refiere al carbón que forma parte de las sustancias orgánicas disueltas en las aguas.

5 En la Tabla 2 (Resultados obtenidos en la CWPO de fenol con los catalizadores preparados) se compara la evolución de la concentración de fenol y el carbono orgánico total (COT) en la CWPO de fenol con los catalizadores preparados a temperaturas de activación de 700, 800 y 850 °C durante 2h, así como los obtenidos con el catalizador convencional Fe/AC (4% Fe), este último preparado por impregnación de carbón activo con una sal de hierro y posterior calcinación [Zazo et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261].

Tiempo (min)	FeC-700-2		FeC-800-2		FeC-850-2		Fe/AC 4%	
	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)
0	100,2	76,3	99,7	77,0	99,7	77,0	99,6	76,6
5	73,3	76,0	57,5	47,4	53,4	44,2	62,8	48,1
15	54,5	75,7	45,9	38,9	43,5	36,1	51,4	43,8
30	53,5	75,2	41,8	34,9	38,7	31,4	15,6	32,5
60	52,3	72,9	36,4	34,0	34,0	28,8	6,6	21,1
120	42,9	72,0	12,4	26,9	26,3	25,8	2,3	16,5
240	24,9	58,1	2,2	24,6	4,3	22,0	0,2	12,7

Tabla 2

10

15

20

25

30

35

A partir de los resultados recogidos en la Tabla 2, se observa que el aumento de la temperatura de activación desde 700 a 800 °C mejora sustancialmente la eficacia del catalizador obtenido, en términos de reducción de COT. Se considera 800°C como la temperatura óptima de activación, ya que temperaturas más altas no suponen mejoras significativas en la velocidad de eliminación de fenol y COT. Para esta temperatura de activación (800°C) se ha estudiado la influencia del tiempo de activación sobre la actividad catalítica, no observándose variaciones significativas al emplear tiempos de activación de 4 y 6 horas. Por lo tanto, las condiciones óptimas de preparación, desde el punto de vista de la actividad catalítica, serían una temperatura de activación de 800°C, con un tiempo de activación de 2 h. Estos resultados prueban la actividad de los catalizadores desarrollados en el proceso de oxidación de fenol con H₂O₂.

Como puede verse, tanto la velocidad de eliminación de fenol, como la reducción del carbono orgánico total, son algo inferiores a las obtenidas con el catalizador convencional Fe/AC (4% Fe), lo que parece estar relacionado con una accesibilidad más lenta a los centros activos, debido a la microporosidad del sólido, así como la menor cantidad de hierro en el catalizador. En este sentido se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre la velocidad del proceso.

Ejemplo 3. CWPO de fenol sobre el catalizador FeC-800-2 a diferentes temperaturas de reacción.

Se realizaron experimentos de CWPO de fenol, con una concentración de partida de fenol de 100 mg/l, una concentración inicial de H₂O₂ de 500 mg/l y una concentración de catalizador de 500 mg/l, a presión atmosférica y temperaturas de reacción de entre 50 y 90 °C. El pH inicial se ajustó a 3, usando una solución diluida de ácido clorhídrico. Se empleó el catalizador FeC-800-2, preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

La reacción se llevo a cabo en botes de cristal con tapón de 100 ml, agitados en un baño termostático, con un volumen de reacción de 50 ml. La concentración inicial de H₂O₂ se corresponde con la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar completamente el fenol a CO₂ y H₂O. Los resultados de evolución de fenol y COT con el tiempo de reacción a las diferentes temperaturas se muestran en la Tabla 3 (Resultados obtenidos en la CWPO de fenol con el catalizador FeC-800-2 a distintas temperaturas).

Tiempo (min)	FeC-800-2 50°C		FeC-800-2 70°C		FeC-800-2 90°C		Fe/AC 4% 50°C	
	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)	Fenol (mg/l)	COT (mg/l)
0	99,7	79,0	99,7	77,1	99,7	78,0	99,6	76,6
5			57,5	47,4			62,8	48,1
15	40,9	37,6	45,9	38,9	48,0	44,0	51,4	43,8
30	38,6	36,9	41,8	34,0	44,4	40,1	15,6	32,5
60	7,3	30,9	26,4	30,2	14,4	35,1	6,6	21,1
120	4,8	26,4	12,4	26,9	3,3	26,2	2,3	16,5
240	2,0	25,5	2,2	24,6	0,7	24,8	0,2	12,7

Tabla 3

40

Como se puede observar en la Tabla 3, un incremento de la temperatura de operación hasta los 70 °C afecta a la velocidad de eliminación del fenol, que aumenta hasta valores muy cercanos a los obtenidos con el catalizador convencional (Fe/CA 4%), sin afectar a la estabilidad del catalizador. Mayores incrementos en la temperatura de operación no parecen mejorar significativamente la eliminación del fenol ni la disminución del COT.

Ejemplo 4. Análisis de la estabilidad de los catalizadores a temperatura moderada.

La estabilidad de los catalizadores desarrollados constituye una característica esencial y clave para diferenciarlos de los catalizadores de Fe soportado sobre carbón activo (Fe/CA) preparados por una vía convencional (impregnación directa del carbón activo soporte), en los que la lixiviación de Fe constituye un problema, ya que conduce a una rápida desactivación. La lixiviación de Fe en la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos con H₂O₂ está íntimamente relacionada con la presencia, en la fase líquida, de ácido oxálico, subproducto frecuente de oxidación. En este sentido los catalizadores obtenidos se han puesto en contacto con una disolución acuosa de dicho ácido (100 mg/l) a 50 °C, manteniendo la agitación (200 rpm) durante 24 h. La concentración de hierro se analiza a diferentes intervalos de tiempo en la fase líquida. Se emplearon 500 mg de catalizador por litro de disolución de ácido oxálico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, en la que, además, se comparan con los obtenidos con catalizadores de Fe/CA preparados con anterioridad por un método convencional [Zazo et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261] y utilizados en procesos de oxidación húmeda y avanzada [Quintanilla et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 115; Zazo et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261].

Tiempo (h)	% Fe lixiviado			Fe/AC 4%
	FeC-700-2	FeC-800-2	FeC-850-2	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	1,5	1,5	1,8	25,0
0,3	1,8	1,8	1,8	29,5
0,5	1,8	2,1	2,4	64,0
1,0	2,1	2,4	2,7	72,0
2,0	2,4	2,1	2,4	80,0
4,0	2,4	2,4	2,1	89,0
6,0	2,1	2,4	2,4	94,0
8,0	2,4	2,7	2,1	99,5
24,0	2,1	2,7	2,1	100,0

Tabla 4

Como se aprecia en los resultados que se muestran en la Tabla 4, los catalizadores desarrollados presentan una estabilidad muy superior, siendo en todos los casos la cantidad de Fe lixiviada inferior a 0,1 mg/l, lo que representa menos de un 2% del hierro inicialmente presente en el catalizador. Estos resultados contrastan con la completa lixiviación de la fase activa en el caso del catalizador Fe/AC 4% convencional en las mismas condiciones.

Ejemplo 5. Análisis de la estabilidad del catalizador FeC-800-2 a temperatura alta.

Se realizaron experimentos de CWPO de fenol, con una concentración de partida de fenol de 100 mg/l, una concentración inicial de H₂O₂ de 500 mg/l y una concentración de catalizador de 500 mg/l, a presión atmosférica y temperatura de reacción de 90 °C. El pH inicial se ajustó a 3, usando una solución diluida de ácido clorhídrico. Se empleó el catalizador FeC-800-2 preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Se ha analizado, tanto la actividad, como la estabilidad de los catalizadores en experimentos de larga duración en discontinuo, en las condiciones de temperatura más severas (90°C). Los resultados que se recogen en la Tabla 5 (Resultados obtenidos en la CWPO de fenol con el catalizador FeC-800-2 a 90 °C) confirman la estabilidad de estos catalizadores en estas condiciones, propiedad que constituye su principal ventaja.

Tiempo (h)	Fenol	H ₂ O ₂	COT	Catecol	Hidroquinona	p-Benzoquinona
0,00	99,7	473,6	78,1	0,00	0,00	0,00
0,25	48,0	351,2	43,9	0,21	0,00	0,21
0,50	44,4	238,3	40,1	0,32	0,05	0,55
1,00	14,5	132,4	35,1	5,51	0,03	4,26
2,00	3,3	18,3	26,2	1,76	0,01	1,20
4,00	0,7	4,1	24,9	0,95	0,01	0,79
6,00	0,0	5,6	25,1	0,55	0,00	0,50
8,00	0,0	2,5	23,9	0,40	0,00	0,35
24,00	0,0	2,5	21,3	0,28	0,00	0,26

Tabla 5

Tiempo (h)	Maleico	Acético	Oxálico	Fórmico	Fe _{lixiviado}
0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	3,2	0,9	0,0	1,4	< 0,1
0,50	5,6	1,6	0,1	4,1	< 0,1
1,00	8,2	1,8	0,5	4,4	< 0,1
2,00	13,2	1,6	2,3	8,0	< 0,1
4,00	17,7	2,3	3,3	11,7	< 0,1
6,00	14,2	1,9	3,8	10,0	< 0,1
8,00	12,0	1,6	4,5	9,5	< 0,1
24,00	9,5	1,5	4,8	9,7	< 0,1

Tabla 5 (continuación)

5 Como puede verse en la Tabla 5, a pesar de la elevada temperatura de reacción (90 °C) y los largos tiempos de contacto, la cantidad de Fe lixiviado es prácticamente despreciable, lo que confirma la estabilidad del catalizador. El fenol se elimina de forma prácticamente completa y se consigue una reducción muy significativa del COT. Los compuestos intermedios aromáticos de oxidación alcanzan su máxima concentración para un tiempo de reacción de 1 hora. A partir de este tiempo su concentración disminuye durante toda la reacción y comienzan a aumentar las cantidades de ácidos de cadena corta.

10

Ejemplo 6. Análisis de funcionamiento del catalizador en ensayos en continuo.

15 Se realizaron experimentos en continuo de CWPO de fenol, con una concentración de partida de fenol de 100 mg/l, una concentración inicial de H₂O₂ de 500 mg/l y una concentración de catalizador de 500 mg/l, a presión atmosférica y temperatura de reacción de 50 °C. El pH inicial se ajustó a 3, usando una solución diluida de ácido clorhídrico. Se empleó el catalizador FeC-800-2 preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Para la realización de estos experimentos se dispuso una bomba peristáltica que alimentaba 100 ml/min de la solución contaminada con fenol a un reactor encamisado de vidrio de mezcla completa. El volumen de reacción fue de 400 ml y el tiempo de residencia hidráulico, t_{RH} , de 4 horas. A la salida del reactor se dispuso de un filtro para evitar la pérdida de catalizador con el efluente de salida.

20

25 La realización de los ensayos en continuo tiene por objeto estudiar la viabilidad de emplear este catalizador en condiciones industriales. Los resultados que se muestran en la Figura 1 ponen de manifiesto la gran estabilidad de este catalizador en estas condiciones de operación (50°C), alcanzándose una significativa reducción del compuesto de partida y del COT sin detectarse presencia de fase activa (Fe) en el efluente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo que comprende las siguientes etapas:
 - a) lavado ácido de lignina y posterior aclarado y secado;
 - b) impregnar el producto de la etapa (a) con una solución acuosa de una sal de hierro;
 - c) secado del producto procedente de la etapa (b) a temperatura ambiente;
 - 10 d) tamizado del producto obtenido en la etapa (c) hasta obtener un tamaño de partícula inferior de 100 µm;
 - e) activación del producto de la etapa (d) mediante carbonización en atmósfera inerte;
 - f) lixiviar el producto de la etapa (e) mediante una solución ácida.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el lavado ácido de la etapa (a) se lleva a cabo mediante una disolución de un ácido que se selecciona de entre H₂SO₄, HNO₃, HCl o HF.
3. El procedimiento según la reivindicación 2 donde la disolución es de H₂SO₄,
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las sales de hierro de la solución acuosa empleada en la etapa (b), se seleccionan de entre cloruro de hierro o nitrato de hierro.
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde la sal de hierro de la etapa (b) es el cloruro de hierro hexahidrato.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5 donde las sales de hierro se utilizan en disolución a una concentración comprendida entre 300 y 600 g/l.
- 25 7. El procedimiento según la reivindicación 6 donde la concentración de la disolución es de 500 g/l.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde en la etapa (b), la impregnación se realiza mediante el método de impregnación húmeda incipiente.
- 30 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde los procesos de secado, se efectúan realizando inicialmente un secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 20 y 30 horas, y posterior calentamiento hasta una temperatura de entre 50 y 70°C, con una rampa de temperatura comprendida entre 5 y 15 °C/min, manteniendo dicha temperatura durante al menos 24 horas.
- 35 10. El procedimiento según la reivindicación 9, donde los procesos de secado, se efectúan realizando inicialmente un secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 22 y 26 horas, y posterior calentamiento hasta 60 °C, con una rampa de temperatura comprendida entre 8 y 12°C/min, manteniendo dicha temperatura durante al menos 24 horas.
- 40 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde en la etapa (e), la activación se lleva a cabo mediante carbonización en atmósfera inerte a una temperatura de entre 500 y 900°C.
- 45 12. El procedimiento según la reivindicación 11 donde el gas inerte empleado es nitrógeno.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde en la etapa (f) la solución ácida mediante la cual se lixivía el producto procedente de la etapa (e) es una solución de HCl.
- 50 14. El procedimiento según la reivindicación 13, donde tras la etapa (f) de lixiviación, se lleva a cabo una etapa de filtración.
15. Catalizador de hierro soportado sobre carbón activo, obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 55 16. Uso del catalizador según de la reivindicación 15, para la eliminación de contaminantes recalcitrantes de las aguas.
17. El uso según la reivindicación 16, donde el contaminante es un compuesto fenólico.
18. Procedimiento para la eliminación de contaminantes recalcitrantes que comprende poner en contacto el agua que contiene dichos contaminantes con H₂O₂ en presencia del catalizador descrito en la reivindicación 15.
- 60 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque se realiza a presión atmosférica y a una temperatura de entre 50°C y 90 °C.

20. El procedimiento según cualquier de las reivindicaciones 18 ó 19, donde la relación en peso entre el contaminante, el peróxido de hidrógeno y el catalizador es 1:5:5.

21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, donde el contaminante es un compuesto fenólico.

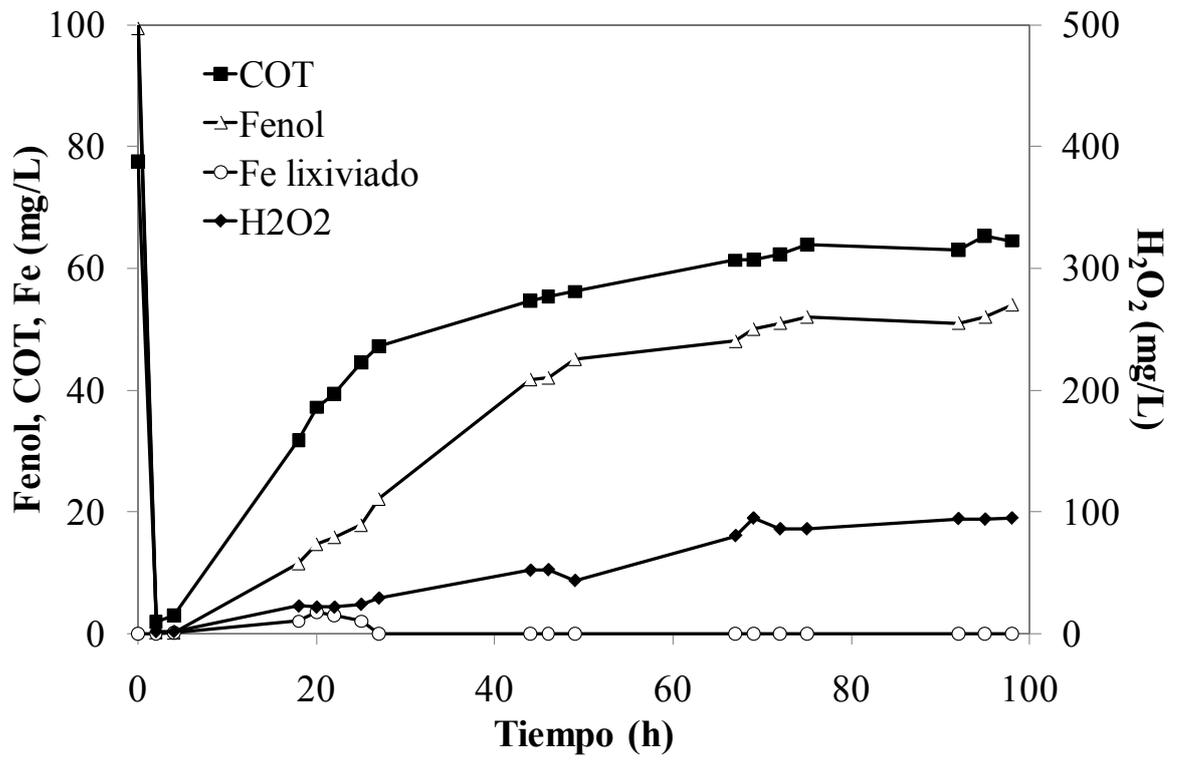


FIG. 1



②① N.º solicitud: 201131674

②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.10.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J23/745** (2006.01)
C02F1/72 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CASTRO C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 01.10.2009 Vol. 367 No. 1-2 Pags: 53-58, apartados 1-2.1.	1-21
A	LUCKING F et al. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. WATER RESEARCH, 01.09.1998 VOL. 32 No. 9 Pags: 2607-2614; apartado Experimental.	1-21
A	HULING S G et al. Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon. WATER RESEARCH, 01.04.2010 VOL. 44 No. 8 Pags: 2663-2671; apartados 1.3-1.4 y 2.	1-21
A	DHAOUADI A et al. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon. Applied Catalysis B: Environmental, 09.06.2010 VOL. 97 No. 1-2 Pags. 227-235; apartado 2.2.	1-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.02.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

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

B01J, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.02.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-21	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-21	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CASTRO C. S. et al. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 01.10.2009 Vol. 367 No.1-2 Pags: 53-58.	01.10.2009
D02	LUCKING F et al. WATER RESEARCH, 01.09.1998 VOL. 32 No. 9 Pags: 2607-2614.	01.09.1998
D03	HULING S G et al. WATER RESEARCH, 01.04.2010 VOL. 44 No. 8 Pags: 2663-2671.	01.04.2010
D04	DHAOUADI A et al. Applied Catalysis B: Environmental, 09.06.2010 Vol. 97 No. 1-2 Pags. 227-235.	09.06.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo, su uso para la eliminación de contaminantes recalcitrantes en aguas y un procedimiento para la eliminación de los mismos.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de un catalizador de hierro soportado sobre carbón activo para la eliminación de azul de metileno en aguas. Dicho procedimiento comprende dispersar óxido de hierro sobre dos tipos de carbón activo, uno comercial y otro obtenido a partir de posos de café. Se disuelve nitrato de hierro en 100ml de agua en contacto con los carbones activos en una proporción de 5%(g/g) y se calienta a 80°C. Finalmente, se calcina a 300°C durante 3h (apartado 1-2.1).

En el documento D02 se estudia la oxidación del 4-clorofenol en solución acuosa con peróxido de hidrógeno utilizando hierro, grafito y carbón activo como catalizadores. Así mismo describe un procedimiento de obtención de dicho catalizadores que comprende la molienda y tamizado del carbón activos su lavado con ácido clorhídrico y su impregnación con hidróxido de hierro (apartado Experimental).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de un catalizador que comprende el tratamiento de carbón activo granular, previamente tratado con un ácido (pH<3.0), con una disolución de cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (200ml; 0.9 mM; pH 5-5.5) (apartados 1.3-1.4 y 2).

El documento D04 describe un procedimiento de obtención de un catalizador que comprende el pretratamiento de carbón activo con amoníaco, su impregnación con nitrato de hierro su secado a 60°C y su calcinación a 200°C durante 4h (apartado 2.2).

La diferencia entre el objeto de la presente invención y los documentos D01-D04 radica en que ninguno de dichos documentos o cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento de obtención de catalizadores de hierro sobre carbón activo que comprenda la impregnación con cloruro de hierro hexahidrato de lignina pretratada con ácido sulfúrico.

Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-21 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.