

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 150**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/467** (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

C02F 103/36 (2006.01)

C02F 103/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011 E 11720097 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2571816**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la eliminación de nitrocompuestos aromáticos de agua residual**

30 Prioridad:

**21.05.2010 EP 10163506**

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

**10.07.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE y  
VEREIN FÜR KERNVERFAHRENSTECHNIK UND  
ANALYTIK ROSSENDORF E.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FRITZ, RÜDIGER;  
HAASE, STEFANIE;  
ALLARDT, HOLGER;  
ZÖLLINGER, MICHAEL;  
REETZ, REINER y  
FRIEDRICH, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 475 150 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**

Procedimiento y dispositivo para la eliminación de nitrocompuestos aromáticos de agua residual

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para el tratamiento electroquímico de nitrocompuestos aromáticos, en particular a un procedimiento electrolítico para el tratamiento de aguas residuales de proceso alcalinas, por ejemplo, de procesos de nitración de compuestos aromáticos para dar mono-, di- y trinitrocompuestos aromáticos. A este respecto, los nitrocompuestos aromáticos contenidos en aguas residuales de proceso, así como, dado el caso, nitritos contenidos en aguas residuales, se hacen reaccionar o se descomponen mediante oxidación anódica o mediante compuestos oxidantes producidos anódicamente. Mediante el procedimiento es posible, en particular, la oxidación total de los nitrocompuestos aromáticos para dar dióxido de carbono y nitrato. El procedimiento también puede realizarse a escala técnica e industrialmente.

10 Los nitrocompuestos aromáticos se producen habitualmente mediante la nitración de los compuestos aromáticos correspondientes (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno) por medio de una mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico concentrado, también denominada ácido sulfonítrico. A este respecto se produce una fase orgánica, que contiene el producto bruto de la nitración, y una fase acuosa, que contiene esencialmente ácido sulfúrico, agua de reacción y agua introducida mediante el ácido sulfonítrico. El ácido nítrico usado se consume, en general, ampliamente en la nitración.

15 Después de la separación de ambas fases, la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico según la tecnología del procedimiento de nitración se mezcla directamente o después de concentrarla de nuevo con ácido nítrico nuevo y se usa para la nitración. Habitualmente, sin embargo, debe retirarse al menos una parte del ácido sulfúrico en continuo o de modo discontinuo del proceso total para evitar una concentración de impurezas, en particular de sales metálicas (véase, por ejemplo, el documento DE-C 101 43 800).

20 El producto bruto de la reacción de nitración de compuestos aromáticos (tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno) para dar los nitrocompuestos aromáticos correspondientes contiene habitualmente además de los nitrocompuestos aromáticos deseados (tales como nitrobenceno (NB), dinitrobenceno (DNB), mono- y dinitrotolueno (MNT y DNT), nitroclorobenceno (NCB), nitroxileno) también cantidades reducidas de nitrocompuestos aromáticos que presentan adicionalmente uno o más grupos hidroxilo y/o carboxilo.

25 Estos compuestos son subproductos no deseados. Como subproductos no deseados pueden formarse, por ejemplo, mono-, di- y trinitrofenoles (en adelante denominados también de forma resumida nitrofenoles), mono-, di- y trinitrocresoles (en adelante denominados también de forma resumida nitrocresoles), mono-, di- y trinitroxilenoles (en adelante denominados también de forma resumida nitroxilenoles), así como ácidos mono- y dinitrobenzoicos (en adelante denominados también de forma resumida ácidos nitrobenzoicos).

30 El producto bruto de la nitración debe liberarse antes de su reutilización de subproductos no deseados. Habitualmente los subproductos, después de la separación de la fase acuosa (que contiene ácido sulfúrico y ácido sulfonítrico), se separan mediante lavado en varias etapas de la fase orgánica con líquidos de lavado ácidos, alcalinos y neutros, lavándose generalmente en la sucesión indicada. El lavado alcalino se lleva a cabo habitualmente con lejía de sodio acuosa, solución acuosa de carbonato de sodio y/o solución acuosa de amoniaco.

35 El agua residual de proceso alcalina producida a este respecto contiene, entre otras cosas, también nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles y ácidos nitrobenzoicos en forma de sus sales hidrosolubles de la base usada. Están presentes habitualmente en una concentración del 0,2 al 2,5 % en peso, con respecto al agua residual de proceso alcalina. El agua residual de proceso alcalina contiene también nitrocuerpos neutros formados en la nitración, en particular productos de reacción. Los nitrocuerpos neutros pueden estar contenidos en el agua residual de proceso alcalina habitualmente en una cantidad superior a 100 ppm. El agua residual de proceso alcalina contiene a menudo también de 500 a 5000 ppm de nitratos, de 500 a 5000 ppm de nitrito y más de 100 ppm de sulfato. Estos iones proceden en su mayor parte de la nitración. A partir de los ingredientes se deduce una demanda química de oxígeno típica de 1 a 20 g/l.

40 Los nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles, ácidos nitrobenzoicos y, sobre todo, sus sales, están intensamente coloreados y, dado el caso, son muy tóxicos para el medio ambiente. Además, los nitrofenoles, y especialmente sus sales, tienen en concentraciones más elevadas o sin disolvente un efecto explosivo y deben eliminarse del agua residual antes de la descarga de la misma. Se eliminan de modo que no produzcan ningún riesgo para el medio ambiente. El agua residual de proceso alcalina de la nitración aromática contiene además nitrocuerpos neutros formados en la nitración, en particular productos de reacción. Debido a que los nitrocompuestos aromáticos también pueden presentar propiedades biocidas o bactericidas y, por lo tanto, hacen imposible una depuración biológica del agua residual, es necesario realizar una depuración o tratamiento de las aguas residuales que contienen nitrocompuestos aromáticos.

45 50 55 Esto también tiene pleno sentido para poder alimentar las aguas residuales a un tratamiento convencional de aguas residuales que comprenda una etapa de depuración microbiológica.

Para eliminar los nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles, ácidos nitrobenzoicos y los nitrocompuestos aromáticos neutros de las aguas residuales de proceso se describen numerosos procedimientos en la literatura, por ejemplo procedimientos basados en extracción, adsorción, oxidación o termólisis.

5 En la "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, cuarta edición, 1996, Vol. 17, página 138 se describe un procedimiento de extracción para la separación de nitrobenzeno en el que en el agua residual se elimina a la temperatura correspondiente el nitrobenzeno disuelto mediante extracción con benceno. El benceno que se ha disuelto en agua se elimina antes del tratamiento final del agua residual mediante evaporación por arrastre de vapor.

10 En el documento EP-A 005 203 se describe un procedimiento térmico para el tratamiento de aguas residuales que contienen hidroxinitrocompuestos aromáticos. A este respecto las aguas residuales que contienen los hidroxinitrocompuestos aromáticos en forma de sus sales disueltas se calientan en ausencia de aire y de oxígeno con presión a temperaturas en el intervalo de 150 a 500 °C.

Los nitrocompuestos aromáticos y los hidroxinitrocompuestos aromáticos disueltos pueden eliminarse, además, en medio ácido mediante extracción con un disolvente orgánico (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, 1974, volumen 17, página 386).

15 Además, se conocen distintos procedimientos para la separación de nitrocompuestos orgánicos, especialmente de nitrocompuestos aromáticos de aguas y aguas residuales, que contienen una etapa de reducción u oxidación química o electroquímica y, dado el caso, otro proceso de separación físico (tal como, por ejemplo, una extracción).

20 En el documento DE-A 197 48 229 se describe la reducción catódica electroquímica de nitrofenoles y de nitroresorcinol para dar las aminas correspondientes en cátodos de carbono. El documento EP-A 0 808 920 describe la reducción electroquímica de nitrobenzeno y nitrofenol en cátodos de distintos materiales. En general, en los procedimientos conocidos para la reducción catódica de nitrocompuestos aromáticos es una desventaja que no se realice una separación total de nitrocompuestos aromáticos o que para la separación de los productos de reacción perjudiciales para el medio ambiente dado el caso formados sean necesarias otras etapas de procedimiento. Además, en los procedimientos de reducción catódicos descritos anteriormente se produce a menudo en el espacio catódico una intensa formación de espuma, que dificulta la realización de los procedimientos, en particular a gran escala técnica. También se han descrito una serie de procedimientos oxidativos, por ejemplo no electroquímicos, electroquímicos o combinados, para el tratamiento de aguas residuales de nitración o para la separación de nitrocompuestos aromáticos.

30 En el documento US 6.953.869 se describe la separación de trinitrocresoles y ácido pícrico de ácido sulfonítrico mediante oxidación con ácido nítrico concentrado a temperaturas de 70 °C. En el documento US 4.604.214 se describe un proceso de oxidación usando reactivo de Fenton para la oxidación de trinitrocresoles y ácido pícrico, siendo necesario un exceso de oxidante y además no siendo posible la eliminación total de los nitrocompuestos aromáticos. El documento CN-A1 600 697 describe la oxidación de p-nitrofenol con el uso combinado de luz UV, reactivo de Fenton ( $H_2O_2/Fe(II)$ ) y/u oxidación anódica en ánodos de  $PbO_2$ .

35 En la publicación "Journal of Hazardous Materials", (Vol. 161, Nº. 2-3, 2009, página 1017-1023) se describe un procedimiento para la descomposición electroquímica de dinitrotolueno y trinitrotolueno a partir del ácido residual de la nitración aromática, oxidándose los nitrocompuestos aromáticos mediante peróxido de hidrógeno, que se ha generado catódicamente anteriormente in situ a partir del oxígeno dispersado en el ácido residual. El procedimiento electrolítico descrito en el documento opera con alimentación de oxígeno y sin separación de espacio anódico y catódico. En la publicación "Proceedings of the 1992 Incineration Conference", (1992, página 167-174), se informa de la oxidación anódica indirecta de di- y trinitrotolueno en solución de ácido nítrico por medio de iones  $Ag_2^+$  generados anódicamente. El procedimiento se lleva a cabo en un reactor de placas paralelas con ánodos de platino y una membrana de intercambio catiónico. El procedimiento electroquímico descrito es muy sensible frente a iones sulfato o halogenuro e incluye, además, la producción de monóxido de carbono tóxico. Además son necesarias etapas de proceso para la separación de iones plata de la descarga.

45 En el documento CN-A1 850 643 se describe la descomposición de anilina y nitrobenzeno en aguas residuales mediante un proceso electroquímico. A este respecto, los nitrocompuestos aromáticos se descomponen mediante oxidación en el espacio anódico, usándose en particular un dispositivo electrolítico que comprende un ánodo constituido por un material base de titanio recubierto con óxido de rutenio, iridio o plomo, así como una membrana de intercambio catiónico.

50 En general, los procesos de oxidación electroquímicos descritos anteriormente tienen, en parte, la desventaja de que son necesarias etapas de separación adicionales caras y una técnica instrumental a menudo complicada, por ejemplo una introducción de gases. Además se debe trabajar a menudo con un gran exceso de oxidante. La mayor parte de las veces no puede lograrse una descomposición suficiente o total de los nitrocompuestos aromáticos perjudiciales para el medio ambiente con los procedimientos de oxidación conocidos en el estado de la técnica. Además, los procedimientos conocidos o los dispositivos para la realización de los procedimientos presentan un tiempo de permanencia insuficiente.

Los procedimientos y dispositivos para la separación de nitrocompuestos aromáticos de aguas residuales y aguas de proceso conocidos en el estado de la técnica, además, no pueden asegurar que sea posible la oxidación simultánea de varios nitrocompuestos aromáticos de distintos tipos y que no se produzca la formación de productos de descomposición dado el caso tóxicos.

5 Por lo tanto, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar un procedimiento industrial que pueda realizarse con medios sencillos y un dispositivo adecuado para la realización de la oxidación electroquímica de nitrocompuestos aromáticos en composiciones acuosas y, en particular, un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de proceso alcalinas procedentes de la nitración de compuestos aromáticos. A este respecto, debe garantizarse una descomposición oxidativa total o casi total de los nitrocompuestos aromáticos para dar compuestos toxicológicamente inocuos.

10 El agua de proceso tratada producida no debe presentar ninguna sustancia tóxica, tóxica para el medio ambiente y/o explosiva y debe poder llevarse a cabo un tratamiento de aguas residuales convencional, incluida una etapa de depuración microbiológica. Como resultado del procedimiento según la invención y/o como resultado de un tratamiento de aguas residuales convencional posterior el agua residual debería cumplir todos los valores límite actuales de la UE. Además, el procedimiento debería caracterizarse por un modo de procedimiento estable y el dispositivo por un tiempo de operación del procedimiento/tiempos de permanencia de la célula electrolítica altos. El procedimiento debe poder realizarse de forma económica y técnicamente sencilla, también en gran escala técnica.

15 Se ha hallado, sorprendentemente, que usando el procedimiento que se describe a continuación y mediante el dispositivo de electrólisis descrito pueden descomponerse distintos nitrocompuestos aromáticos que pueden estar presentes en distintas formas (por ejemplo disueltos, emulsionados y suspendidos) en una composición acuosa, en una oxidación anódica usando ánodos especiales con una densidad de corriente anódica alta.

20 Otra ventaja del procedimiento electroquímico según la invención es que la vida útil de los materiales de los electrodos, en particular los materiales del ánodo, así como los materiales del separador puede conservarse durante un periodo largo. Así, con el procedimiento descrito en la presente invención, así como con el dispositivo según la invención, pueden lograrse tiempos de operación del procedimiento prolongados, de hasta 2 años. En particular, puede demostrarse que es posible un modo de operación estable para el procedimiento según la invención, así como para el dispositivo según la invención de al menos 750 horas.

25 Además, las espumas producidas mediante la formación de gases de la composición electrolítica y, en particular, del anólito, lo que en los procedimientos descritos en el estado de la técnica representa un problema, en el procedimiento según la invención se reducen o se impiden totalmente.

30 En el documento DE-A 10 2004 026 447 se describe una célula electrolítica con una estructura en tres partes para la separación de iones sulfato de aguas, usándose entre otras cosas un ánodo recubierto con diamante dopado con boro. Los electrodos recubiertos con diamante también se conocen por el documento EP 1036861 A1.

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento electroquímico, en particular para la oxidación electroquímica, de nitrocompuestos aromáticos que comprende las etapas de:

a) introducir una composición acuosa que contiene al menos un nitrocompuesto aromático en el espacio anódico de una célula electrolítica,

b) llevar a cabo una electrólisis,

40 en el que la célula electrolítica presenta al menos un espacio anódico y al menos un espacio catódico, que están separados entre sí por un separador,

y en el que la célula electrolítica presenta al menos un ánodo, que al menos

comprende un segmento anódico que contiene platino,

en el que se lleva a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 2,5 a 10 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V;

45 o comprende un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento,

en el que el material de soporte está constituido por al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf) y en el que el recubrimiento está constituido por diamante dopado con boro,

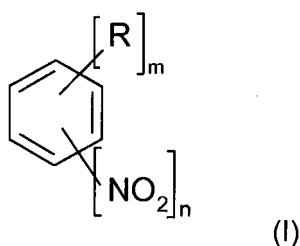
50 y en el que se lleva a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 0,75 a 1,25 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V.

En general, el procedimiento según la invención descrito puede llevarse a cabo en la totalidad del intervalo de pH, es decir, tanto con anólitos ácidos como también básicos. En una forma de realización preferente la invención se refiere

5 a un procedimiento para el tratamiento electroquímico, en particular para la oxidación electroquímica, de nitrocompuestos aromáticos tal como se ha descrito anteriormente, siendo la composición acuosa (anolito) agua residual de proceso alcalina procedente de la nitración de compuestos aromáticos. Además, preferentemente, la composición acuosa presenta un valor del pH en el intervalo de 4 a 14, en particular en el intervalo de 4 a 12, en particular de 4 a 10.

10 Por nitrocompuestos aromáticos en el contexto de la presente invención se entiende compuestos orgánicos que presentan un anillo aromático de 6 a 14 miembros, en particular seleccionados de fenilo, naftilo, antraceno o fenantreno, al que está unido directamente un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), pudiendo presentar el anillo aromático también otros sustituyentes seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, bencilo, halogenilo, -OH, -COOH y -COOR<sup>1</sup>, con R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o bencilo. Preferentemente el nitrocompuesto aromático presenta un anillo aromático de seis miembros.

La presente invención se refiere, en particular, a un procedimiento para el tratamiento electroquímico, en particular para la oxidación electroquímica, de nitrocompuestos aromáticos de la fórmula general (I)



15 en la que:

n es un número entero de 1 a 6;

m = 0 o m es un número entero de 1 a 5;

R se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo bencilo, -F, -Cl, -Br, -OH, -COOH o -COOR<sup>1</sup>, con R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo bencilo.

20 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento electroquímico de uno o varios de los nitrocompuestos aromáticos descritos anteriormente.

25 En una forma de realización preferente de la invención se trata de un procedimiento para el tratamiento electroquímico de nitrocompuestos aromáticos, caracterizado porque los nitrocompuestos aromáticos son al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por nitrobenzenceno (NB), dinitrobenzenceno (DNB), trinitrobenzenceno (TNB), mononitrotolueno (MNT), dinitrotolueno (DNT), trinitrotolueno (TNT), nitroclorobenceno (NCB), mononitroxilenos, dinitroxilenos, trinitroxilenos, mononitrocresol, dinitrocresol, trinitrocresol, mononitrofenol, dinitrofenol, trinitrofenol, ácido mononitrobenzoico, ácido dinitrobenzoico, ácido trinitrobenzoico, mononitroxilenoles, dinitroxilenoles y trinitroxilenoles, estando comprendidas todas las formas isómeras de los compuestos mencionados.

30 Los nitrocompuestos aromáticos que no contienen ningún grupo hidroxilo ni ningún grupo carboxilo en la molécula se denominan en el marco de la invención también "nitrocuerpos neutros" o "nitrocompuestos aromáticos neutros". Los nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles y ácidos nitrobenzoicos se denominan de forma resumida en adelante también hidroxinitrocompuestos aromáticos. En una forma de realización preferente el nitrocomponente aromático es una mezcla de al menos dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.

35 El nitrocompuesto aromático o los nitrocompuestos aromáticos pueden estar presentes en la composición acuosa en forma disuelta, emulsionada o suspendida. En particular la invención se refiere a un procedimiento descrito anteriormente para el tratamiento electroquímico, en particular para la oxidación electroquímica, de nitrocompuestos aromáticos, estando presentes el nitrocompuesto aromático o los nitrocompuestos aromáticos en al menos dos de las formas mencionadas anteriormente.

40 También es preferente un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente caracterizado porque la composición acuosa (dado el caso junto con al menos un nitrocompuesto disuelto) contiene al menos un nitrocompuesto aromático, preferentemente en forma suspendida.

45 En una forma de realización preferente de la invención la composición acuosa (anolito) contiene al menos un nitrocompuesto aromático en una cantidad en el intervalo del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 2,5 % en peso (con respecto a la composición acuosa total).

En una forma de realización preferente de la invención la composición acuosa contiene además del nitrocompuesto aromático otros aditivos, en particular en una composición de 0,001 a 30 g/l, en particular de 0,01 a 10 g/l. La composición acuosa puede contener, además del nitrocompuesto aromático, también nitritos inorgánicos.

5 Como otros aditivos a la composición acuosa que contiene al menos un nitrocompuesto aromático pueden añadirse sales hidrosolubles para aumentar la conductividad. Estas sales se seleccionan particularmente de sales inorgánicas hidrosolubles, en particular las que contienen nitrato, sulfato y/o carbonato, en particular sales alcalinas que contienen nitrato, sulfato y/o carbonato. Las sales mencionadas para aumentar la conductividad pueden estar contenidas en una concentración en el intervalo de 0,1 a 30 g/l, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 g/l, de modo particularmente preferente en el intervalo de 1 a 10 g/l (con respecto a la composición acuosa) en la composición acuosa.

Por sal hidrosoluble en el contexto de la presente invención se entiende, en general, una sal con una solubilidad en agua superior o igual a 1 mol/l.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente caracterizado porque la composición acuosa (anolito) que contiene al menos un nitrocompuesto aromático contiene adicionalmente (al menos) un mediador rédox (por ejemplo un sulfato alcalino).

El mediador rédox puede estar contenido, en particular, en una concentración en el intervalo de 0,001 a 0,2 mol/l, en particular en el intervalo de 0,01 a 0,05 mol/l (con respecto a la composición acuosa) en la composición acuosa. El mediador rédox puede ser, en particular, al menos un compuesto seleccionado de sales inorgánicas que contiene iones sulfato, en particular un sulfato alcalino o alcaniliterreo; y sales inorgánicas de cerio (Ce) o praseodimio (Pr), en particular nitratos, sulfatos y/o sales de hidrogenofosfato de cerio o praseodimio.

En una forma de realización de la invención la composición acuosa (anolito) contiene de 0,1 a 10 g/l, preferentemente de 1 a 5 g/l, de iones cerio y/o praseodimio.

Como catolito se usa preferentemente una solución seleccionada del grupo constituido por solución de hidróxido de litio, solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio y solución de sulfato de amonio. La concentración de la solución catolítica es preferentemente de 0,1 a 5 mol/l, de modo particularmente preferente de 0,5 a 2 mol/l. En particular, una solución de sulfato de amonio puede usarse como catolito con una concentración en el intervalo de 0,5 a 2,5 mol/l.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo, particularmente, de modo que la temperatura de la composición acuosa en el espacio anódico en la electrólisis se encuentre en el intervalo de 30 a 90 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo de 40 a 70 °C. La duración de la electrólisis puede encontrarse preferentemente en el intervalo de 0,3 a 10 h, en particular de 1 a 10 h, preferentemente en el intervalo de 1 a 5 h. El procedimiento descrito puede realizarse en modo continuo, en un modo con recirculación parcial de la corriente de proceso, por ejemplo con una relación de recirculación en el intervalo del 80 al 98 %, preferentemente en el intervalo del 90 al 95 %, o en lotes.

35 La presente invención se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente en el que la célula electrolítica presenta al menos un espacio anódico y al menos un espacio catódico, que están separados por un separador, y en el que el separador se selecciona de

- separadores no específicos a base de materiales porosos inorgánicos u orgánicos (por ejemplo, separadores de cuarzo sinterizado);

40 - membranas de intercambio catiónico a base de polímeros compuestos de polietileno y/o polímeros compuestos de poli(cloruro de vinilo) y/o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y/o politetrafluoroeteno (PTFE), en particular que contengan, grupos sulfonato (por ejemplo, MC- 3470, Hersteller Ionac)

45 - membrana de intercambio aniónico básicas, en particular a base de polímeros compuestos, por ejemplo: los polímeros mencionados anteriormente que contienen grupos amino terciarios (por ejemplo, MC-3450 del fabricante Ionac).

El ánodo de la célula electrolítica usado en el procedimiento según la invención comprende preferentemente un marco base, al que está fijado (por ejemplo atornillado) al menos un segmento anódico, estando constituido el marco base de un metal que presente una alta sobretensión para la formación de oxígeno y que se comporte de forma electroquímicamente pasiva en las condiciones dadas.

50 En particular los marcos básicos pueden estar compuestos por uno o varios de los denominados "metales válvula". Por un metal válvula se entiende un metal que está recubierto en el polo anódico con una capa de óxido semiconductor (aislado) que en caso de una sobretensión elevada se vuelve no conductor y, por lo tanto, bloquea la electrólisis. Como metales válvula se pueden mencionar, entre otros, niobio, tántalo, titanio, hafnio, circonio y wolframio. Preferentemente, el marco base está constituido por al menos un metal seleccionado de titanio (Ti), niobio (Nb), tántalo (Ta) o hafnio (Hf). También existe la posibilidad de usar aleaciones de los metales mencionados.

- La invención se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente caracterizado porque la célula electrolítica presenta un ánodo que comprende al menos un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento, estando constituido el material de soporte por al menos un metal válvula, preferentemente al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf), de modo particularmente preferente de niobio(Nb) y estando constituido el recubrimiento por diamante dopado con boro y llevándose a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 0,1 kA/m<sup>2</sup> a 2 kA/m<sup>2</sup>, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1,25, preferentemente en el intervalo de 0,75 a 1,25 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V, preferentemente en el intervalo de 5 a 9 V.
- En una forma de realización preferente el segmento anódico descrito anteriormente compuesto por un material de soporte y un recubrimiento presenta un recubrimiento con diamante dopado con boro del 90 al 100 % (con respecto a la superficie electroquímicamente activa del ánodo o con respecto a la superficie electroquímicamente activa del segmento anódico o de los segmentos anódicos. Preferentemente pueden usarse segmentos anódicos que presenten un recubrimiento correspondiente en dos lados, preferentemente en todos los lados. En particular el diamante dopado con boro presenta un dopado del 0,01 al 3 %, en particular del 0,1 al 0,5 %.
- En otra forma de realización el segmento anódico descrito anteriormente (constituido por un material de soporte y un recubrimiento) presenta un recubrimiento de diamante dopado con boro con un espesor de capa en el intervalo de 5 a 50 mm, en particular de 10 a 40 mm. El material de soporte constituido por un metal seleccionado de niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf), en particular constituido por niobio (Nb), tiene preferentemente un espesor de 1 a 4 mm, en particular de 2 a 3 mm.
- Una forma de realización de la invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento electroquímico de nitrocompuestos aromáticos, tal como se ha descrito anteriormente, caracterizado porque la célula electrolítica presenta un ánodo que comprende al menos un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento, estando constituido el material de soporte por al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf); estando constituido el recubrimiento por diamante dopado con boro; estando fijado el segmento anódico a un marco base constituido por al menos un metal seleccionado de niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf), y llevándose a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 0,75 a 1,25 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V, y presentando el recubrimiento de diamante dopado con boro sobre el material de soporte un espesor de capa en el intervalo de 5 a 50 mm.
- En la forma de realización descrita de un ánodo que comprende al menos un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento, el marco base está cubierto preferentemente casi totalmente o totalmente por el segmento anódico o por los segmentos anódicos. En particular, en esta forma de realización puede realizarse también un revestimiento del marco base por parte del segmento anódico o los segmentos anódicos de más del 100 %. En esta forma de realización el marco base puede estar particularmente no fijado en toda la superficie y estar constituido, por ejemplo, por una rejilla de tiras metálicas conductoras eléctricas y mecánicas estables unidas entre sí (por ejemplo atornilladas, soldadas). En estas tiras metálicas pueden fijarse después particularmente los propios segmentos anódicos. Preferentemente la estructura de rejilla del marco base dispone en la parte trasera de pernos de contacto o aletas de contacto para la alimentación de la corriente y puede fijarse particularmente por medio de la alimentación de corriente en la cubierta anódica.
- La invención se refiere también a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, caracterizado porque la célula electrolítica presenta un ánodo que comprende al menos un segmento anódico que contiene o que está constituido por platino.
- En particular, la invención se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente caracterizado porque la célula electrolítica presenta un ánodo que comprende al menos un segmento anódico constituido por platino y en el que se lleva a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 0,1 a 10 kA/m<sup>2</sup>, particularmente en el intervalo de 2,5 a 10 kA/m<sup>2</sup>, preferentemente en el intervalo de 4 a 10 kA/m<sup>2</sup>, de modo particularmente preferente en el intervalo de 2 a 6 kA/m<sup>2</sup> y a una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V, preferentemente en el intervalo de 5 a 9 V.
- Preferentemente la electrólisis se lleva a cabo en un electrodo de segmento de platino descrito anteriormente a una densidad de corriente anódica superior a 2,5 kA/m<sup>2</sup>, en particular superior a 4 kA/m<sup>2</sup>.
- Preferentemente, la célula electrolítica puede presentar un ánodo, que comprende al menos un segmento anódico que contiene o está constituido por platino, estando presente el segmento anódico en forma de lámina, chapa o tela metálica y estando fijado a un marco base constituido por al menos un metal seleccionado de niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf) y cubriendo el segmento anódico o los segmentos anódicos la superficie del marco base en no más del 30 %, preferentemente no más del 10%.
- En particular, es ventajoso un recubrimiento del marco base por parte de los segmentos anódicos electroquímicamente activos descritos anteriormente en el intervalo del 1 al 30 %, preferentemente en el intervalo del 1 al 10 %.

En particular se usa en la forma de realización preferente al menos un segmento anódico constituido por platino puro finamente pulido. Dichos electrodos de platino son conocidos por el experto y están disponibles comercialmente. Típicamente un electrodo de platino liso, finamente pulido puede obtenerse mediante el pulido con una composición pulidora de gel de sílice con un tamaño de grano de aproximadamente 0,05 mm.

- 5 Como productos concomitantes de la electrólisis se obtiene, en particular, hidrógeno de alta pureza. Este hidrógeno puede usarse en otros procedimientos, por ejemplo, en el procesamiento posterior de nitrocompuestos aromáticos mediante reacción (reducción) catalítica.

También es un objeto un dispositivo para el tratamiento electrolítico de un nitrocompuesto aromático que comprende al menos una célula electrolítica, presentando la célula electrolítica al menos un espacio anódico y al menos un espacio catódico, que están separados entre sí por un separador y presentando la célula electrolítica al menos un ánodo que comprende al menos un segmento anódico que contiene platino o un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento, conteniendo el material de soporte al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf), estando constituido el recubrimiento por diamante dopado con boro y presentando la célula electrolítica un espaciador entre el separador y el ánodo, encontrándose la distancia entre el ánodo y el cátodo en el intervalo de 4 a 8 mm y siendo el separador una membrana de intercambio aniónico.

10

15

En particular el espaciador entre el ánodo y el cátodo puede representar una tela de varias capas, preferentemente una tela tridimensional de tres capas (red) de plástico no conductor, presentando las distintas capas una apertura (porción de superficie abierta) especialmente graduada diferente. Preferentemente se usa el espaciador de un plástico eléctricamente no conductor resistente a la oxidación eléctricamente no conductor, seleccionándose el plástico eléctricamente no conductor resistente a la oxidación de poliésteres y polialquilenos (por ejemplo polietileno, polipropileno).

20

En una forma de realización particular de la invención, el espaciador presenta tres capas diferentes con diferentes apertura (porción de superficie abierta), presentando las capas del espaciador adyacentes al ánodo y al separador una apertura en el intervalo del 50 al 90 %, preferentemente del 60 al 75 % y presentando la capa central del espaciador una apertura del 30 al 60 %, preferentemente una apertura del 40 al 60 %. Mediante la graduación de la apertura del espaciador puede ayudarse a que se produzca, en particular, la formación de una corriente turbulenta cerca del ánodo.

25

En particular, el dispositivo según la invención comprende un cuerpo celular, formado por al menos un espacio catódico y al menos un espacio anódico, en la multiplicación necesaria respectiva, provistos con conexiones para la alimentación y descarga del anolito y el catolito, así como sistemas de cierre hermético, cámaras de presión y alimentaciones de corriente para los electrodos, siendo conocida la elección y orden por el experto. Son preferentes un célula electrolítica de dos cámaras o una célula electrolítica de tres cámaras.

30

La célula electrolítica se hace circular preferentemente corriente arriba de los electrolitos, es decir, de abajo a arriba.

- 35 El cátodo está constituido preferentemente por un metal resistente a la corrosión adecuado o carbono (en forma de grafito o carbono vítreo). Preferentemente el cátodo está fijado a una chapa de acero inoxidable. En particular, el material del cátodo presenta una resistencia frente a fragilidad por hidrógeno.

Además, la presente invención se refiere al uso de uno o varios dispositivos para el tratamiento de aguas residuales o aguas de proceso, en particular procedentes de la nitración de compuestos aromáticos, en particular de aguas de proceso alcalinas.

40

La invención se explicará con más detalle por medio de los ejemplos de realización siguientes.

#### Ejemplo de realización 1

Se usó una solución de proceso acuosa de un proceso de producción químico que se caracterizó como sigue:

- 1,5 g/l de  $\text{NaNO}_2$
- 45 20 g/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 10 mg/l de mezcla de isómeros de mononitrotolueno con porciones emulsionadas
- 1 g/l de mezcla de isómeros de dinitrotolueno con porciones suspendidas
- 0,5 g/l de mezcla de isómeros de trinitrocresol con porciones suspendidas

Se cargaron 100 ml de la solución de proceso acuosa descrita en el espacio anódico de una célula electrolítica, mientras en el espacio catódico se encontraba una solución de hidróxido de sodio de 1 mol/l de concentración. La separación de los espacios electrolíticos se realizó mediante un diafragma de cuarzo sinterizado con una anchura de poro de 30 a 50  $\mu\text{m}$ . Como ánodo se usó una chapa de platino lisa de 1,5  $\text{cm}^2$  de tamaño y un espesor de 0,25 mm.

50



Después de la aplicación de una tensión continua, la solución se sometió a electrólisis con una densidad de corriente anódica de 0,6 A/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 70 °C.

5 El procedimiento de electrólisis se llevó a cabo mediante operación en lotes. Después de cuatro horas de tiempo de la electrólisis el líquido anteriormente de color marrón oscuro se volvió transparente e incoloro. La demanda química de oxígeno de la solución se redujo de 6.500 mg/l (solución de proceso inicial) a 150 mg/l, lo que correspondía a una reacción del 98 %. Ya no se pudo detectar nitrito en la solución después de la finalización de la electrólisis. La demanda química de oxígeno se determinó según la norma DIN 38409/H41.

### Ejemplo de realización 2

10 Una solución de proceso tal como se ha descrito en el ejemplo de realización 1 se introdujo en una célula electrolítica, usándose como ánodo un ánodo de 4 cm<sup>2</sup> de tamaño de diamante dopado con boro sobre una chapa de niobio de 1,5 mm de espesor. La electrólisis se llevó a cabo a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente anódica de 0,125 A/cm<sup>2</sup>. El diseño del ensayo correspondió de otro modo al diseño descrito en el ejemplo de realización 1. El procedimiento electrolítico se llevó a cabo mediante operación en lotes. Después de dos horas de tiempo de electrólisis la solución presente en el espacio anódico se volvió totalmente transparente e incolora. El consumo químico de oxígeno había descendido de 6.500 mg/l iniciales a menos de 50 mg/l, lo que corresponde a una reacción superior al 99 %. Ya no se pudo detectar nitrito en la solución procedente del espacio anódico

### Ejemplo de realización 3

Se usó una solución de proceso acuosa que contenía:

1,0 g/l de nitrito de sodio,

20 así como mononitrotolueno, dinitrotolueno, nitrocresoles, siendo la demanda química de oxígeno (DQO) de 5.100 mg/l. Se usó una célula electrolítica con un ánodo constituido por un marco auxiliar de titanio con un electrodo de diamante dopado con boro fijado al mismo sobre un soporte de niobio. La superficie del ánodo era de 75 cm<sup>2</sup>.

25 Además la célula electrolítica comprendía en el espacio anódico un espaciador en forma de una tela de plástico con 3 capas de diferente apertura. Las capas del espaciador que eran adyacentes al ánodo, así como al separador, presentaban una apertura en el intervalo del 60 al 75 %, la capa central del espaciador presentaba una apertura del 40 al 60 %. La distancia entre el ánodo y el separador era de 6,5 mm.

30 Se usó una membrana de intercambio catiónico del tipo MC/3470 (fabricante: Ionac, Estados Unidos) así como un cátodo de CrNiTi-acero inoxidable. La superficie del cátodo era de 100 cm<sup>2</sup>. Como catolito se usó una solución de hidróxido de sodio 1 M. Se sometieron a electrólisis 2,5 l de la solución de proceso en modo de lotes a una intensidad de corriente de 10 A y a una temperatura de 70 °C.

El procedimiento de electrólisis se llevó a cabo en operación en lotes y con una recirculación parcial en el intervalo del 80 al 95 %, habiendo sido similares los resultados que se describen a continuación para los modos de operación. Después de cuatro horas de tiempo de electrólisis se midió en una muestra del espacio anódico una demanda química de oxígeno de 600 mg/l, lo que corresponde a una reacción del 88 %.

35 Durante la electrólisis se pasaron 150 ml del líquido del espacio anódico al espacio catódico. La demanda química de oxígeno (DQO) del catolito fue después de finalizar la electrólisis de 40 mg/l (antes del comienzo del ensayo de 0,0 mg/l).

### Ejemplo de realización 4

40 Se usó una solución de proceso acuosa tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se usó la célula electrolítica tal como se ha descrito en el ejemplo de realización 3.

45 Al líquido presente en el espacio anódico se añadió adicionalmente una cantidad de sulfato de sodio tal que se obtuvo una concentración de 5 g/l con respecto a la cantidad de líquido total. El procedimiento de electrólisis se llevó a cabo en operación en lotes y con una recirculación parcial en el intervalo del 80 al 95 %, habiendo sido similares los resultados que se describen a continuación para los modos de operación. La electrólisis se llevó a cabo a una intensidad de corriente de 10 A y a una temperatura de 60 °C. Después de cuatro horas de tiempo de electrólisis se determinó una demanda química de oxígeno del líquido del espacio anódico de 360 mg/l, lo que corresponde a una reacción del 94 %.

### Ejemplo de realización 5

50 La electrólisis se llevó a cabo tal como se ha descrito en el ejemplo 4, con la diferencia de que al líquido presente en el espacio anódico se le añadió nitrato de praseodimio en vez de sulfato de sodio, de modo que se obtuviera una concentración de iones praseodimio en el líquido del espacio anódico de 0,005 mol/l. El procedimiento de electrólisis se llevó a cabo en operación en lotes y con una recirculación parcial en el intervalo del 80 al 95 %, habiendo sido similares los resultados que se describen a continuación para los modos de operación. Después de un tiempo de

electrólisis de 3,5 h se produjo una reducción de la demanda química de oxígeno de 270 mg/l, lo que corresponde a una reacción del 96 %.

**Ejemplo de realización 6**

5 Se usó una solución de proceso acuosa que contenía nitrotolueno y nitrocresol con una demanda química de oxígeno de 7.200 mg/l. La célula electrolítica contenía ánodo, cátodo y espaciador tal como se ha descrito en los ejemplos de realización 4 y 5. Para la separación de los espacios de los electrodos sirvió una membrana de intercambio aniónico del tipo MA/3450 (fabricante: Ionac, Estados Unidos). Como catolito se usó una solución de sulfato de amonio 2 M. El procedimiento de electrólisis se llevó a cabo en operación en lotes y con una recirculación parcial en el intervalo del 80 al 95 %, habiendo sido similares los resultados que se describen a continuación para los modos de operación. Después de una duración de la electrólisis de 1 h a una intensidad de corriente de 10 A, el valor de la demanda química de oxígeno (DQO) del líquido que fluye desde el espacio anódico fue de 150 mg/l. No pudo constatarse un aumento del volumen del líquido en la región del cátodo. El valor de la demanda química de oxígeno del catolito fue durante la totalidad de la duración del ensayo de electrólisis de 1 mg/l.

**Ejemplo de realización 7**

15 Se usó una solución de proceso acuosa que contenía nitrocompuestos aromáticos con una demanda química de oxígeno de 6.000 mg/l. Como catolito se usó una solución de sulfato de amonio 2 M. Se usó una célula electrolítica con una superficie del ánodo de 600 cm<sup>2</sup>. Como ánodo se usó un ánodo de diamante dopado con boro. El procedimiento de electrólisis se llevó a cabo en operación en continuo a una densidad de corriente de 1 kA/m<sup>2</sup> con una corriente de volumen de anolito de 1,5 l/h y a 70 °C. Pudo lograrse una reacción con respecto al valor de la DQO del anolito del 89 %.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento electroquímico de nitrocompuestos aromáticos que comprende las etapas de:

a) introducir una composición acuosa que contiene al menos un nitrocompuesto aromático en el espacio anódico de una célula electrolítica,

5 b) llevar a cabo una electrólisis,

en el que la célula electrolítica presenta al menos un espacio anódico y al menos un espacio catódico, que están separados entre sí por un separador,

y en el que la célula electrolítica presenta al menos un ánodo, que al menos

comprende un segmento anódico que contiene platino,

10 en el que se lleva a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 2,5 a 10 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V;

o comprende un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento,

15 en el que el material de soporte está constituido por al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf) y en el que el recubrimiento está constituido por diamante dopado con boro,

y en el que se lleva a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 0,75 a 1,25 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V;

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición acuosa es el agua residual de proceso alcalina procedente de la nitración de compuestos aromáticos.

20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los nitrocompuestos aromáticos son al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por nitrobenzono (NB), dinitrobenzono (DNB), trinitrobenzono (TNB), mononitrotolueno (MNT), dinitrotolueno (DNT), trinitrotolueno (TNT), nitroclorobenceno (NCB), mononitroxilenos, dinitroxilenos, trinitroxilenos, mononitrocresol, dinitrocresol, trinitrocresol, mononitrofenol, dinitrofenol, trinitrofenol, ácido mononitrobenzoico, ácido dinitrobenzoico, ácido trinitrobenzoico, mononitroxilenoles, dinitroxilenoles y trinitroxilenoles, estando comprendidas todas las formas isómeras de los compuestos mencionados.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene al menos un nitrocompuesto aromático en forma suspendida.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la composición acuosa que contiene al menos un nitrocompuesto aromático contiene adicionalmente un mediador rédox.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la temperatura de la composición acuosa en el espacio anódico en la electrólisis se encuentra en el intervalo de 30 a 90 °C.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la célula electrolítica presenta un ánodo que comprende al menos un segmento anódico constituido por platino, estando presente el segmento anódico en forma de lámina, chapa o tela metálica y estando fijado a un marco base constituido por al menos un metal seleccionado de niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf) y cubriendo el segmento anódico la superficie del marco base en no más del 30 %.

40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la célula electrolítica presenta un ánodo que comprende al menos un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento, estando constituido el material de soporte por al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf); estando constituido el recubrimiento por diamante dopado con boro; estando fijado el segmento anódico a un marco base constituido por al menos un metal seleccionado de niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf), y llevándose a cabo la electrólisis a una densidad de corriente anódica en el intervalo de 0,75 a 1,25 kA/m<sup>2</sup> y una tensión de célula en el intervalo de 4 a 15 V, y presentando el recubrimiento de diamante dopado con boro sobre el material de soporte un espesor de capa en el intervalo de 5 a 50 mm.

45 9. Dispositivo para el tratamiento electrolítico de un nitrocompuesto aromático que comprende al menos una célula electrolítica, presentando la célula electrolítica al menos un espacio anódico y al menos un espacio catódico, que están separados entre sí por un separador y presentando la célula electrolítica al menos un ánodo que comprende al menos un segmento anódico que contiene platino o un segmento anódico constituido por un material de soporte y un recubrimiento, conteniendo el material de soporte al menos un metal seleccionado del grupo constituido por niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti) y hafnio (Hf), estando constituido el recubrimiento por diamante dopado con boro y

50

presentando la célula electrolítica un espaciador entre el separador y el ánodo, estando la distancia entre el ánodo y el cátodo en el intervalo de 4 a 8 mm y siendo el separador una membrana de intercambio aniónico.

**10.** Dispositivo según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el espaciador dispuesto entre el ánodo y el cátodo es una tela de varias capas de plástico no conductor, presentando las diferentes capas una apertura graduada.

- 5 **11.** Uso de un dispositivo según una de las reivindicaciones 9 o 10 para el tratamiento de aguas residuales o aguas de proceso procedentes de la nitración de compuestos aromáticos.