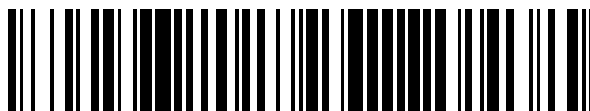


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 457**

51 Int. Cl.:

B01J 23/78	(2006.01) B01D 53/86	(2006.01)
B01J 23/80	(2006.01)	
B01J 23/835	(2006.01)	
B01J 23/843	(2006.01)	
B01J 31/06	(2006.01)	
B01J 35/06	(2006.01)	
B01J 37/02	(2006.01)	
C02F 1/72	(2006.01)	
B01J 23/825	(2006.01)	
B01D 53/48	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2008** **E 08788435 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015** **EP 2192980**

54 Título: **Catalizador fibroso**

30 Prioridad:

25.08.2007 GB 0716620

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

20.07.2015

73 Titular/es:

DE MONTFORT UNIVERSITY (100.0%)
Trinity House The Gateway
Leicester LE1 9BH, GB

72 Inventor/es:

HUDDERSMAN, KATHERINE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

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

ES 2 541 457 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

Catalizador fibroso.

- 5 La presente invención se refiere a nuevos métodos para preparación de catalizadores fibrosos.

Los procesos realizados en muchas industrias, tales como las industrias químicas, farmacéuticas, petroquímicas, de fotoproceso, de la pasta papelera, del cuero, agroquímicas, de fabricación de muebles y textiles, producen componentes residuales que contienen compuestos indeseables, por ejemplo que pueden ser nocivos para el medio ambiente. Por ejemplo, las corrientes residuales que se producen en la industria textil (por ejemplo en procesos de tinción y acabado) y que se producen en las industrias de la pasta papelera y el cuero pueden contener compuestos indeseables tales como sulfuros, tintes, fenoles, nonilfenoles, agentes tensioactivos y otros compuestos orgánicos. Las corrientes residuales que se producen en la industria de foto-proceso pueden contener compuestos indeseables tales como aminas, aminofenoles, fenilenodiaminas, trietanolamina, ácido etilenodiaminatetraacético y otros compuestos orgánicos. Es ventajoso tratar estas corrientes residuales, a fin de eliminar sustancialmente los compuestos indeseables antes de su tratamiento y/o evacuación o uso ulteriores.

Los compuestos orgánicos indeseables, tales como los arriba indicados, pueden eliminarse sustancialmente de las corrientes residuales por descomposición oxidante. Esto convierte el o los compuestos orgánicos indeseables en derivados de dichos compuestos que pueden ser desechados luego más fácilmente o, según sea apropiado, aislados y reducidos para uso en otros lugares.

La descomposición oxidante de un compuesto orgánico puede conducirse por reacción con un catión de metal de transición y un oxidante, tal como peróxido de hidrógeno u oxígeno. Esta reacción se conoce como "química de Fentons" (véase, por ejemplo, Advanced Inorganic Chemistry, Cotton, Wilkinson, Murrillo y Bochmann, John Wiley and Sons, 1999, edición 6ª, páginas 458 y 459). Cualquier catión de metal de transición que pueda sufrir fácilmente una reacción rédox a otro estado de oxidación puede participar en la reacción de la química de Fentons. Por ejemplo, cuando el metal de transición es hierro, el catión hierro Fe^{2+} puede reaccionar con peróxido de hidrógeno y oxidarse para formar el catión Fe^{3+} junto con un anión hidróxido y un radical hidroxilo. El radical hidroxilo puede actuar luego como agente oxidante, por ejemplo para oxidar un compuesto orgánico. Los cationes de metales que no son de transición no pueden participar en la reacción de química de Fentons debido a que tienen un solo estado de oxidación.

La fuente de cationes de metal de transición para uso en una reacción de descomposición oxidante de este tipo puede encontrarse en la forma de un catalizador homogéneo o heterogéneo. Adicionalmente, se han sugerido catalizadores fibrosos. Los catalizadores fibrosos son catalizadores que comprenden fibras de polímero a las cuales están unidos sitios o centros catalíticamente activos.

Por ejemplo, GB-A-1.436.245 da a conocer catalizadores fibrosos para la oxidación de monóxido de carbono y procesos para preparar los catalizadores. Los catalizadores comprenden fibras de carbono activado que soportan metales nobles tales como paladio, rutenio, rodio y platino, o compuestos de los mismos.

RU-A-2.118.908 da a conocer un catalizador voluminoso de fibras textiles hecho en forma de un tejido que incluye una capa portadora fabricada a partir de filamentos individuales y hebras complejas que contienen iones modificados de filamentos de poliacrilonitrilo que incluyen uno o más iones de un metal de valencia variable.

GB-A-2.346.569 da a conocer métodos para producción de un catalizador fibroso. Un método comprende los pasos de tratar un género de punto constituido por un filamento inerte y hebras complejas de poliacrilonitrilo (al que se hace referencia en lo sucesivo como "PAN") con una solución alcalina caliente de hidrocloreto de hidracina y luego con una solución acuosa de sal de un metal de transición. Como podría apreciar la persona experta, la referencia a "hebras complejas" significa que varias hebras están enrolladas unas con otras, es decir, no son monofilamentos. Otro método comprende los pasos de tratamiento de un tejido que comprende hebras PAN con una solución alcalina de una sal de hidracina, una sal de hidroxilamina y nitrito de sodio y luego con una solución que contiene al menos una sal de un metal de transición.

RU 2.266.304 describe catalizadores para tratamiento de agua residual y gas de emisión. Los catalizadores se preparan por tratamiento de un género de punto constituido por monohebras de poliacrilonitrilo y hebras complejas con una solución modificadora de una sal de hidracina que contiene cloro y una sal de hidroxilamina que contiene cloro, y luego con sales de metales de transición.

WO-2007/099293 (Solicitud de Patente Internacional número PCT/GB2007/000612; publicada después de la fecha de prioridad de la presente Solicitud) describe un método para producción de un catalizador fibroso. El mismo comprende los pasos de modificar un tejido que comprende fibras PAN por tratamiento con una sal de hidracina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base y luego por tratamiento con una base, seguido por impregnación del tejido modificado con un metal de transición por tratamiento con una solución acuosa que comprende una sal de

un catión de metal de transición y una sal de un catión de un metal no de transición, en donde el catión de metal no de transición se selecciona de los metales de Grupo principal. Ejemplos específicos de soluciones acuosas utilizadas en el paso de impregnación del método descrito en WO-2007/099293 son soluciones acuosas que comprenden cloruro de hierro en combinación con nitrato de calcio, nitrato de magnesio, sulfato de litio o sulfato de cinc.

Los Solicitantes han encontrado sorprendentemente, sin embargo, que la selección de una sal sulfato de un catión de metal de transición, es decir la selección de una sal sulfato de hierro o níquel, en el paso de impregnación de un método para producción de un catalizador fibroso aumenta la carga de hierro o níquel en las fibras PAN, lo cual proporciona a su vez un catalizador fibroso mejorado que es eficiente para la eliminación de compuestos indeseables de una gama de corriente residuales y/o que tiene un tiempo de vida prolongado.

Conforme a un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparación de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratamiento de un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratamiento del tejido modificado con una base; y
- (iii) tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un primer catión metálico y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el primer catión metálico se selecciona de un catión hierro y níquel, y mezclas de los mismos, y en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, talio, estaño, estaño, antimonio y bismuto, y mezclas de los mismos.

Como se expone en esta memoria, los Solicitantes han encontrado sorprendentemente que la selección de sales sulfato de hierro y/o níquel en el paso (iii) del método aumenta la carga de hierro y/o níquel en las fibras PAN, lo cual proporciona a su vez un catalizador fibroso mejorado que es eficiente en la eliminación de compuestos indeseables de una gama de corrientes residuales y/o que tiene un tiempo de vida prolongado.

En un aspecto de la invención, el primer catión metálico es un catión hierro. Así, se proporciona un método para preparar un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratar un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratar el tejido modificado con una base; y
- (iii) tratar el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un catión hierro y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, talio, estaño, estaño, antimonio y bismuto, y mezclas de los mismos.

En otro aspecto de la invención, el primer catión metálico es un catión níquel. Así, se proporciona un método para preparar un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratar un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratar el tejido modificado con una base; y
- (iii) tratar el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un catión níquel y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, taliana, estaño, estaño, antimonio y bismuto, y mezclas de los mismos.

Para evitación de dudas, por el término "catalizador fibroso" se entiende un catalizador que comprende fibras de polímero a las cuales están unidos sitios o centros catalíticamente activos. Por el término "fibras" se incluye tanto un monofilamento simple como un filamento complejo que está constituido por más de un monofilamento.

En el paso (i) del método de la presente invención, el tejido está "modificada". Esta modificación es resultado de varias reacciones que ocurren entre los grupos nitrilo de las fibras PAN y los reactivos utilizados en el paso (i). Por ejemplo, se cree que los grupos nitrilo de las fibras PAN se convierten en grupos funcionales que son capaces de formar complejos al menos con los cationes hierro y/o níquel. Se cree que algunos de los grupos nitrilo de las fibras PAN reaccionan con la sal de hidracina para producir grupos amino y amido y que algunos de los grupos nitrilo se hidrolizan de tal modo que producen grupos carboxilo. Así, se forma un material de intercambio iónico amino-amido-carboxilo reticulado que es capaz de absorber cationes hierro y/o níquel para formar complejos al menos con los cationes hierro y/o níquel, complejos que actúan como sitios catalíticos activos. Adicionalmente, se cree que algunos de los grupos nitrilo de las fibras PAN reaccionan con la sal de hidroxilamina para producir grupos amidoxima, utilizándose luego dichos grupos amidoxima para formar productos que tienen una estructura compleja que incluye

grupos carboxilo y grupos de ácido hidroxámico así como glutarimina y otros grupos cíclicos. Se cree que esto contribuye a la fijación de los cationes hierro y/o níquel a las fibras PAN.

Como podría apreciar la persona experta, en el paso (i) del método de la presente invención puede utilizarse cualquier sal adecuada de hidracina. Por ejemplo, sales de hidracina adecuadas incluyen dihidrocloruro de hidracina, monohidrocloruro de hidracina, hidrato de hidracina, monohidrobromuro de hidracina, acetato de hidracina, sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina, y mezclas de las mismas. En particular, sales de hidracina adecuadas incluyen sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina, y mezclas de las mismas. Aún más particularmente, la sal de hidracina es sulfato de dihidracina. Como podría apreciar la persona experta, en el paso (i) pueden utilizarse una o más sales de hidracina, según sea apropiado.

Como podría apreciar la persona experta, en el paso (i) del método de la presente invención se puede utilizar cualquier sal de hidroxilamina adecuada. Por ejemplo, sales de hidroxilamina adecuadas incluyen monohidrocloruro de hidroxilamina, sulfato de hidroxilamina y fosfato de hidroxilamina, y mezclas de las mismas. En particular, la sal de hidroxilamina es sulfato de hidroxilamina. Como podría apreciar la persona experta, en el paso (i) pueden utilizarse una o más sales de hidroxilamina, según sea apropiado.

En particular, en el paso (i) del método de la presente invención, la sal de hidracina puede seleccionarse de sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina, y mezclas de las mismas, y la sal de hidroxilamina puede ser sulfato de hidroxilamina. Por ejemplo, en un aspecto, la sal de hidracina es sulfato de dihidracina y la sal de hidroxilamina es sulfato de hidroxilamina. Se cree que el uso de sales sulfato de hidracina y/o hidroxilamina en el paso (i) del método de la presente invención ayuda a mejorar la modificación de las fibras PAN y por tanto también la fijación del catión o cationes hierro y/o níquel a las mismas. Adicionalmente, las sales sulfato son ventajosas para producción industrial del catalizador fibroso debido a menores efectos de corrosión en los reactores (tales como reactores de acero inoxidable), por ejemplo en comparación con otras sales tales como cloruros.

En el paso (i) del método de la presente invención, pueden utilizarse sales de hidracinas que contienen de 1 a 4 sustituyentes, pudiendo ser dichos sustituyentes iguales o diferentes y seleccionados de (1-4C) alquilo, arilo (tal como fenilo) y (1-4C) alcanilo, y pudiendo estar sustituidos adicionalmente dichos sustituyentes por ejemplo por uno o más sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de halógeno, nitro e hidroxilo. Pueden utilizarse sales de hidroxilaminas que contienen uno o dos sustituyentes, sustituyentes que pueden ser iguales o diferentes y seleccionados de (1-4C) alquilo, arilo (tal como fenilo) y (1-4C) alcanilo, y pudiendo estar sustituidos adicionalmente dichos sustituyentes por ejemplo por uno o más sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de halógeno, nitro e hidroxilo. Así pues, las referencias en esta memoria a sales de hidracina incluyen referencias a sales de hidracina (es decir N_2H_4) propiamente dicha así como sales de derivados de hidracina, es decir derivados que incluyen sustituyentes como se ha expuesto anteriormente en el o los átomos de nitrógeno de la hidracina (es decir en lugar de uno o más átomos de hidrógeno). Análogamente, las referencias en esta memoria a sales de hidroxilamina incluyen referencias a sales de hidroxilamina (es decir NH_2OH) propiamente dicha así como sales de derivados de hidroxilamina, es decir derivados que incluyen sustituyentes como se exponen anteriormente en el o los átomos de nitrógeno y/u oxígeno de la hidroxilamina (es decir en lugar de uno o más átomos de hidrógeno). Preferiblemente, sin embargo, las sales de hidracina e hidroxilamina no incluyen ninguno de tales sustituyentes.

En el paso (i) del método de la presente invención, el tejido que comprende fibras PAN se trata típicamente con una solución de una sal de hidracina y una sal de hidroxilamina en un disolvente adecuado y en presencia de una base adecuada. Típicamente, se utiliza una solución acuosa de la sal de hidracina y la sal de hidroxilamina. La concentración de la sal de hidracina utilizada en el paso (i) puede encontrarse dentro del intervalo de 10 a 50 g/l, particularmente en el intervalo de 20 a 40 g/l, y de modo más particular aproximadamente 30 g/l. La concentración de la sal de hidroxilamina utilizada en el paso (i) puede estar comprendida en el intervalo de 14 a 70 g/l, particularmente en el intervalo de 30 a 55 g/l, y de modo más particular aproximadamente 42 g/l. Típicamente, la sal de hidracina y la sal de hidroxilamina pueden estar presentes en la solución en una ratio molar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:3, con preferencia de aproximadamente 1:2.

Típicamente, en el paso (i) del método de la presente invención, la ratio en peso de fibras PAN a sal de hidroxilamina total puede estar comprendida en el intervalo de aproximadamente 1:8 a 1:0,5, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:2, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:2, y de modo aún más preferible aproximadamente 1:2,7. La ratio en peso de fibras PAN a sal de hidracina total puede estar comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 1:7 a 1:0,15, con preferencia en el intervalo de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:1,5, y de modo aún más preferible aproximadamente 1:1,9.

En el paso (i) del método de la presente invención puede utilizarse cualquier base adecuada. Por ejemplo, puede seleccionarse una base adecuada de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio, y mezclas de los mismos (particularmente hidróxido de sodio). La base se utiliza en el paso (i) para mantener un pH adecuado, es decir al cual pueda tener lugar la modificación del tejido. Un pH adecuado es, por ejemplo, un pH en el intervalo de

6,5 a 12, particularmente un pH en el intervalo de 8,5 a 11 y más particularmente un pH de aproximadamente 9,5. El paso (i) puede conducirse convenientemente a una temperatura mayor que 60°C, tal como mayor que 80°C, particularmente a una temperatura en el intervalo de 90 a 130°C, más particularmente a una temperatura en el intervalo de 95 a 105°C, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 98 a 102°C.

La reacción del paso (i) puede monitorizarse por cualquier medio adecuado, tal como por espectroscopía infrarroja. Por ejemplo, la reducción en la intensidad de o la desaparición del pico de nitrilo pueden monitorizarse por espectroscopía infrarroja. Un tiempo de tratamiento típico es de aproximadamente 30 minutos a 3 horas, de modo conveniente aproximadamente 2 horas. Típicamente, al menos 60% de las fibras PAN están modificadas después de reacción durante aproximadamente 2 horas en las condiciones de reacción expuestas anteriormente para el paso (i).

En el paso (ii) del método de la presente invención, el tejido modificado producido en el paso (i) se trata con una base adicional antes de la realización del paso (iii). Se cree que el paso (ii) convierte los grupos nitrilo que quedan después del paso (i) en grupos carboxilo, siendo dichos grupos carboxilo capaces de absorber cationes de metales de transición para formar complejos con los cationes hierro y/o níquel. Dicho de otro modo, el tejido se modifica ulteriormente en el paso (ii). Así, las referencias en esta memoria a "tejido modificado" debe entenderse que se refieren a un tejido que comprende fibras PAN modificadas, es decir, en el que las fibras PAN se han sometido a pasos (i) y/o (ii) (convenientemente los pasos (i) y (ii)) del método de la presente invención.

Como podría apreciar la persona experta, en el paso (ii) puede utilizarse cualquier base adecuada. Por ejemplo, una base adecuada puede seleccionarse de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio, y mezclas de los mismos (tales como una solución de hidróxido de sodio con una concentración en el intervalo de 10 a 100 g/l, particularmente en el intervalo de 20 a 40 g/l). La misma base o una base diferente puede utilizarse en los pasos (i) y (ii) del método de la presente invención. La base puede utilizarse en la forma de una solución, por ejemplo una solución acuosa. La base se utiliza en el paso (ii) para modificar ulteriormente el tejido y crear más ligandos para los cationes metálicos. La base puede utilizarse para proporcionar un pH en el intervalo, por ejemplo, de 6,5 a 14, particularmente un pH de 8 a 14. Tiempos de tratamiento adecuados para el paso (ii) pueden estar comprendidos en el intervalo de 30 segundos a 60 minutos, particularmente en el intervalo de 5 a 30 minutos.

El paso (ii) puede conducirse convenientemente a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, en particular a una temperatura en el intervalo de 25 a 130°C, más particularmente a una temperatura en el intervalo de 50 a 110°C, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 60°C. Se cree que una temperatura de aproximadamente 60°C para el paso (ii) es ventajosa en un proceso comercial debido a que proporciona condiciones de manipulación más fáciles, por ejemplo en términos de seguridad y duración prolongada de la reacción.

En el paso (iii) del método de la presente invención, el tejido modificado producido en el paso (ii) se trata con una solución acuosa a fin de proporcionar el catalizador fibroso. La solución acuosa es típicamente una solución acuosa de sal metálica. La solución acuosa comprende una sal sulfato de un primer catión metálico y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el primer catión metálico se selecciona de un catión hierro y níquel, y mezclas de los mismos, y en donde el segundo catión metálico se selecciona de un litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, talio, estaño, antimonio y bismuto cation, y mezclas de los mismos.

Como se ha expuesto anteriormente, en un aspecto de la presente invención, el primer catión metálico es un catión hierro (por ejemplo Fe^{2+} o Fe^{3+} , especialmente Fe^{3+}). Se cree que el catión Fe^{3+} forma complejos más estables con las fibras PAN modificadas. La sal sulfato del primer catión metálico puede ser una sal sulfato de un catión hierro, tal como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en donde x es 0 ó 1 y $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en donde x es 0, 1, 4, 5 ó 7. Las sales sulfato de hierro están fácilmente disponibles y se desechan fácilmente después de su utilización.

Como se ha expuesto anteriormente, en un aspecto de la presente invención, el primer catión metálico es un catión níquel (por ejemplo Ni^{2+}). Así, la sal sulfato del primer catión metálico puede ser la sal sulfato de un catión níquel, tal como NiSO_4 .

Como podría apreciar la persona experta, la solución acuosa puede, en un aspecto, comprender una sola sal sulfato de un catión hierro o una sola sal sulfato de un catión níquel. Sin embargo, en otro aspecto, la solución acuosa puede comprender a la vez una sal sulfato de un catión hierro y una sal sulfato de un catión níquel.

Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, se cree que los cationes hierro y/o níquel forman un complejo con grupos funcionales adecuados en el tejido modificado, es decir que comprende las fibras PAN modificadas como se ha expuesto anteriormente. Por tanto, el método de la presente invención proporciona un catalizador fibroso que comprende un número adecuado de cationes hierro y/o níquel fijados a las fibras PAN (es decir fijados a las fibras PAN modificadas como se describe en esta memoria).

El segundo catión metálico se selecciona de un litio, sodio, potasio, rubidio, cesión, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, taliana, estaño, antimonio y bismuto cation, y mezclas de los mismos. Como podría apreciar la persona experta, los cationes del segundo metal son cationes de los metales pertenecientes a los Grupos 1, 2, 12, 13, 14 y 15 como aparecen en la Tabla Periódica de los Elementos (conforme a la nomenclatura IUPAC establecida).

Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, se cree que los cationes del segundo metal actúan como facilitadores para fijar o complejar los cationes hierro y/o níquel a las fibras PAN modificadas. Típicamente, no se cree que los cationes del segundo metal se fijen a las fibras PAN modificadas o participen directamente en ninguna reacción en la cual se utilicen los catalizadores fibrosos. Sin embargo, en algunos casos, el o los cationes del segundo metal pueden fijarse a o complejarse con las fibras PAN modificadas. Por ejemplo, cuando el segundo catión metálico es un catión cinc, se cree que el catión cinc puede fijarse o complejarse a las fibras PAN modificadas. Como podría apreciar la persona experta, la solución acuosa puede comprender una sola sal de un segundo catión metálico o puede comprender una mezcla de sales del segundo catión metálico.

En un aspecto, el segundo catión metálico se selecciona de un catión sodio, litio, potasio, calcio, magnesio y cinc, y mezclas de los mismos. En otro aspecto, el segundo catión metálico se selecciona de un catión sodio, litio, potasio y calcio, seleccionándose más particularmente de un catión sodio, potasio y calcio, y seleccionándose más particularmente aún de un catión sodio y calcio, y mezclas de los mismos. En otro aspecto, el segundo catión metálico se selecciona de un catión sodio, litio y potasio, y mezclas de los mismos. En un aspecto, el segundo catión metálico es un catión calcio. En otro aspecto, el segundo catión metálico es un catión litio. En otro aspecto, el segundo catión metálico es un catión sodio.

Ejemplos de sales adecuadas del segundo metal incluyen $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 y/o Li_2SO_4 , particularmente Na_2SO_4 y/o $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

La concentración total de cationes metálicos en la solución acuosa puede estar comprendida en el intervalo de 0,05 g/L a 500 g/L, tal como en el intervalo de 5 g/L a 100 g/L. La ratio molar de la sal sulfato de hierro y/o litio a la sal del segundo metal puede estar comprendida en el intervalo de 1:1 a 1:12, particularmente en el intervalo de 1:1 a 1:9, más particularmente en el intervalo de 1:2 a 1:6, y aún más particularmente en el intervalo de 1:3 a 1:6.

El paso (iii) puede conducirse convenientemente a una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C, preferiblemente a la temperatura ambiente, es decir a una temperatura en el intervalo de 10 a 30°C, particularmente en el intervalo de 20 a 30°C, por ejemplo aproximadamente 25°C. El paso (iii) puede conducirse convenientemente a un pH en el intervalo de 1 a 7, particularmente a un pH en el intervalo de 2 a 4, y más particularmente a un pH en el intervalo de 2 a 3.

La reacción del paso (iii) puede monitorizarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo por espectroscopía de absorción atómica. Por ejemplo, la absorción del catión hierro y/o níquel por las fibras PAN modificadas puede monitorizarse por espectroscopía de absorción atómica. Típicamente, la reacción del paso (iii) es completa después de aproximadamente 2 horas en las condiciones de reacción expuestas anteriormente para el paso (iii). Un tiempo típico de tratamiento para el paso (iii) es de aproximadamente 30 minutos a 18 horas, particularmente de aproximadamente 1 a 6 horas, y de modo más particular de aproximadamente 2 a 3 horas.

Típicamente, el tejido se lava entre cada uno de los pasos (i) a (iii) del método de la presente invención. Por ejemplo, el tejido puede lavarse con agua, por ejemplo con agua destilada. El paso de lavado elimina sustancialmente los reactivos residuales presentes del paso o pasos de reacción anteriores. Típicamente, después del paso (iii), el catalizador fibroso se seca antes de su utilización. El catalizador puede secarse utilizando cualquier medio convencional, por ejemplo a temperaturas hasta 105°C.

Cualquier tejido que comprenda fibras PAN puede utilizarse en la presente invención. Las referencias en esta memoria a un tejido pueden referirse simplemente a una disposición de una o más fibras PAN. En un aspecto de la invención, el tejido que comprende fibras PAN es un género de punto, tal como una malla de punto fibrosa. Así, en este aspecto, las fibras/hilos PAN tienen que ser susceptibles de ser tejidas. El tejido de punto puede prepararse por cualquier método adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, el tejido de punto puede prepararse utilizando equipo convencional según el método de tejido "polufang" (estructura semi-cárdigan), método que puede identificarse por la Norma Británica 5441:1998 y sería bien conocido para una persona experta en la técnica.

Las fibras PAN pueden ser fibras PAN complejas y se pueden preparar por cualquier método adecuado conocido por una persona experta en la técnica. Por ejemplo, las fibras PAN se pueden preparar conforme a la Norma Rusa 6-0602-80.

El tejido puede comprender una o más mono-fibras inertes además de las fibras PAN. Las mono-fibras inertes deberían ser preferiblemente susceptibles de ser tejidas y actuar como soporte para las fibras PAN, a fin de proporcionar un catalizador fibroso que es autosoportante. Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, no se cree

que las mono-fibras inertes participen directamente en reacción alguna en la cual se utilicen los catalizadores fibrosos. Las mono-fibras inertes pueden ser cualesquiera fibras adecuadas conocidas por una persona experta en la técnica. Por ejemplo, mono-fibras inertes adecuadas incluyen fibras de polipropileno (tales como fibras de polipropileno producidas conforme a la Norma Rusa 6-06-537-87).

Cuando el tejido de punto comprende una o más mono-fibras inertes, puede utilizarse cualquier ratio en peso adecuada de fibras PAN a mono-fibras inertes. Se prefiere que el tejido de punto comprenda una proporción mayor de fibras PAN que de mono-fibras inertes. Esto es debido a que no se cree que las mono-fibras inertes participen en reacción alguna en la cual se utilicen los catalizadores fibrosos. Por ejemplo, el tejido de punto puede comprender las fibras PAN y las mono-fibras inertes en una ratio en peso comprendida en el intervalo que va desde 90:10 a 10:90, en particular 75:25 a 25:75 y más particularmente 60:40 a 40:60.

En un aspecto de la invención, se proporciona un método para preparación de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratar un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina seleccionada de sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina (especialmente sulfato de dihidracina) y sulfato de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratar el tejido modificado con una base; y
- (iii) tratar el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un catión hierro y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y cinc, y mezclas de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para preparación de un catalizador fibroso para tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratar un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina seleccionada de sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina (especialmente sulfato de dihidracina) y sulfato de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratar el tejido modificado con una base; y
- (iii) tratar el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un catión níquel y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y cinc, y mezclas de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para preparación de un catalizador fibroso para tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratar un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina seleccionada de sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina (especialmente sulfato de dihidracina) y sulfato de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratar el tejido modificado con una base; y
- (iii) tratar el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un catión hierro y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio y calcio, y mezclas de los mismos (pudiendo seleccionarse especialmente el segundo catión metálico de un catión litio, sodio y calcio, más especialmente de un catión sodio y calcio, y mezclas de los mismos, pudiendo ser aún más especialmente el segundo catión metálico un catión sodio).

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para preparación de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:

- (i) tratar un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina seleccionada de sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina (especialmente sulfato de dihidracina) y sulfato de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) tratar el tejido modificado con una base; y
- (iii) tratar el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un catión níquel y una sal sulfato de un catión de un segundo metal,

en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio y calcio, y mezclas de los mismos (pudiendo seleccionarse especialmente el segundo catión metálico de un catión litio, sodio y calcio, y mezclas de los mismos, y pudiendo ser más especialmente el segundo catión metálico un catión sodio).

El método de la presente invención puede conducirse en cualquier reactor adecuado. Preferiblemente, el método se conduce en un reactor de baño de tinte adecuado (es decir un reactor utilizado típicamente para tinción de tejidos). En particular, el método puede conducirse en un baño de tinte comercial con cilindros dispuestos para hacer pasar el tejido a través del baño de tinte en el que se realizan el o los tratamientos. Un ejemplo de un reactor de baño de tinte

adecuado es el reactor URGNANO-BERGAMO MCS, WRT3 (fabricado en Italia). Típicamente, un reactor de baño de tinte comprende un tambor cilíndrico que descansa sobre su costado, y el cuerpo del reactor está hecho de acero inoxidable (tal como acero inoxidable 316). Típicamente, un reactor de baño de tinte está equipado con medios adecuados para monitorizar una reacción, tales como un sensor y regulador de temperatura, un sensor de presión y un medidor de flujo. Un reactor de baño de tinte puede incluir también una interfaz programable (por ejemplo para definición de programas de temperatura y/o automatización de la dosificación de reactivos) y puede incluir también uno o más cambiadores de calor para enfriar el reactor en caso requerido.

Debe entenderse que las referencias en esta memoria a soluciones acuosas se refieren a soluciones en un disolvente o diluyente adecuado que comprende al menos 40%, particularmente al menos 50% en volumen de agua. En particular, el disolvente o diluyente es agua. Adicionalmente, la persona experta podría apreciar que tales soluciones incluyen el o los componentes de las mismas (por ejemplo una o más sales metálicas) disueltos sustancialmente en ellas, pero que pueden estar presentes cantidades menores del o de los componentes como una suspensión en el disolvente o diluyente. Adicionalmente, una proporción del o de los componentes puede llegar a estar suspendida en el disolvente o diluyente a medida que se conducen el o los pasos del método de la presente invención.

Los catalizadores fibrosos producidos de acuerdo con el método de la presente invención son adecuados para tratamiento de una corriente residual. Debe entenderse que las referencias al tratamiento de una corriente residual se refieren a la conversión de un compuesto "residual" indeseable, potencialmente nocivo, contenido en la corriente residual en un nuevo derivado que es típicamente como mínimo menos nocivo y/o más fácil de desechar. En algunos casos, el nuevo derivado formado puede ser útil en otro proceso y/o aplicación y puede aislarse y/o recogerse para uso ulterior. Cuando no es éste el caso, el nuevo derivado que se forma se recogerá y/o desechará típicamente de cualquier manera adecuada.

Típicamente, los catalizadores fibrosos no convierten el 100% del compuesto "residual" en el nuevo derivado. Como podría apreciar la persona experta, la conversión porcentual dependerá de diversos factores, que incluyen el catalizador fibroso particular seleccionado y la composición de la corriente residual de que se trate. Se espera que los catalizadores fibrosos preparados conforme al método de la presente invención conviertan por regla general desde aproximadamente 50% a aproximadamente 100% en peso del compuesto "residual" en el nuevo derivado.

Como se ha expuesto anteriormente, el método de la presente invención proporciona un catalizador fibroso que tiene una carga incrementada de cationes hierro y/o níquel fijados a las fibras PAN. Se cree que este aumento de carga debería aumentar el número de sitios activos en el catalizador y mejorar por tanto la actividad catalítica y/o prolongar la vida útil del catalizador.

Los catalizadores fibrosos preparados conforme al método de la presente invención son adecuados para tratamientos de una gran diversidad de corrientes residuales que comprenden virtualmente cualesquiera compuestos orgánicos indeseables. Por ejemplo, los mismos pueden utilizarse para tratar corrientes residuales procedentes de las industrias químicas, farmacéuticas, petroquímicas, textiles, de la pasta papelera, del cuero, agroquímicas, de fabricación de muebles y de fotoproceso, por ejemplo que comprenden virtualmente cualesquiera compuestos orgánicos indeseables. En particular, los catalizadores fibrosos pueden utilizarse para tratar corrientes residuales que contienen uno o más tintes, por ejemplo corrientes residuales que contienen uno o más tintes y que proceden de las industrias textiles o químicas.

Un catalizador fibroso preparado conforme al método de la presente invención como se define anteriormente en esta memoria puede utilizarse en el tratamiento de una corriente residual. La corriente residual puede comprender uno o más compuestos orgánicos, tales como uno o más compuestos orgánicos seleccionados de sulfuros, tioles, tintes, fenoles (con inclusión de bisfenoles, nonilfenoles y aminofenoles), aminas, fenilenodiaminas, trietanolamina, etilenodiamina y ácido tetraacético (por ejemplo uno o más compuestos orgánicos seleccionados de sulfuros, tintes, fenoles, nonilfenoles, aminofenoles, aminas, fenilenodiaminas, trietanolamina, etilenodiamina y ácido tetraacético). El catalizador fibroso se utiliza típicamente en presencia de un oxidante.

Puede tratarse de un método de tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método poner en contacto la corriente residual con un catalizador fibroso preparado conforme al método de la presente invención en presencia de un oxidante. El método de tratamiento de una corriente residual puede comprender los pasos de preparación de un catalizador fibroso conforme al método arriba expuesto y de puesta en contacto de la corriente residual con el catalizador fibroso en presencia de un oxidante. La corriente residual puede comprender uno o más compuestos orgánicos, tales como uno o más compuestos orgánicos seleccionados de sulfuros, tioles, tintes, fenoles (con inclusión de bisfenoles, nonilfenoles y aminofenoles), agentes tensioactivos, aminas, fenilenodiaminas, trietanolamina, etilenodiamina y ácido tetraacético (por ejemplo uno o más compuestos orgánicos seleccionados de sulfuros, tintes, fenoles, nonilfenoles, aminofenoles, aminas, fenilenodiaminas, trietanolamina, etilenodiamina y ácido tetraacético).

Cualquier oxidante adecuado puede utilizarse en el uso/método arriba descrito. Oxidantes adecuados incluyen oxígeno (tal como oxígeno atmosférico), ozono y compuestos peroxigenados (tales como peróxido de hidrógeno). Típicamente, es suficiente poner en contacto la corriente residual con el catalizador fibroso en aire, actuando el oxígeno del aire como el oxidante. El oxidante puede suministrarse utilizando cualesquiera medios adecuados. Los medios particulares de suministro del oxidante dependerán de la corriente residual de que se trate y de las condiciones aplicadas. Por ejemplo, el oxidante puede suministrarse por borboteo de aire u oxígeno a través de la corriente residual.

El oxidante puede ser, por ejemplo, un compuesto peroxigenado. Ejemplos de compuestos peroxigenados adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, compuestos liberadores de peróxido de hidrógeno, compuestos generadores de peróxido de hidrógeno, peroxiácidos orgánicos e inorgánicos y sales de los mismos, y mezclas de los mismos. Por ejemplo, compuestos liberadores de peróxido de hidrógeno incluyen peróxidos de metal alcalino, compuestos de peróxidos orgánicos blanqueantes, tales como peróxido de urea y compuestos de persales inorgánicos blanqueantes tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos y persulfatos de metal alcalino. Peroxiácidos orgánicos incluyen compuestos que contienen uno o más grupos peroxycarbonilo (es decir -C(O)-O-OH), tales como ácido peracético, ácido perfórmico y ácido perpropiónico. Oxidantes adecuados adicionales incluyen ácido peroxiheptanoico, ácido peroxinonanoico, ácido perláurico, ácido monoperglutárico, ácido diperglutárico, peróxido de succinilo, derivados de ácido perbenzoico, sales de magnesio de peroxifalato, polvos de perácidos (por ejemplo fabricados *in situ* por adición de agua a mezclas de depósitos de ácidos orgánicos a depósitos de peróxido de hidrógeno tales como peróxido de sodio, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo), permanganatos tales como permanganato de potasio, peróxido de calcio y ácido monoperoxi-sulfúrico, y mezclas de los mismos.

El uso/método arriba descrito puede conducirse en cualesquiera condiciones adecuadas, tales como temperatura y pH adecuados cualesquiera. Como podría apreciar la persona experta, las condiciones preferidas para un uso/método particular dependerán de varios factores, tales como la corriente residual particular que se esté tratando y el catalizador fibroso utilizado. Típicamente, un pH preferido está comprendido en el intervalo de 2 a 12.

Convenientemente, el catalizador fibroso puede ponerse en contacto con la corriente residual valiéndose de un medio fluido. El medio fluido puede ser líquido o gaseoso. Como una persona experta en la técnica apreciaría, el medio fluido puede comprender una corriente residual y/o uno o más disolventes y/o portadores adicionales.

Típicamente, la corriente residual se encuentra en forma de un fluido, que puede ser líquido o gaseoso. En un aspecto de la invención, la corriente residual se encuentra en fase líquida. Por ejemplo, la corriente residual líquida puede ser de base acuosa u orgánica. Las referencias a líquidos en esta memoria incluyen geles y pastas. Las referencias en esta memoria a gases incluyen vapores.

La corriente residual puede proceder de cualquier proceso o industria relevante, por ejemplo la corriente residual puede proceder de las industrias químicas, farmacéuticas, petroquímicas, agroquímicas, textiles, de la pasta papelera, del cuero, de la fabricación de muebles o de foto-proceso, particularmente de la industria textil o del foto-proceso.

Ejemplos de tintes que pueden tratarse utilizando el catalizador fibroso de la presente invención incluyen tintes de antraquinona, tales como Azul Ácido 45 y Rojo Natural 4, y tintes azoicos, tales como el Rojo Cetácido 4G. Ejemplos de compuestos fenólicos que pueden tratarse utilizando el catalizador fibroso de la presente invención incluyen nonilfenol (por ejemplo 4-nonilfenol), así como bisfenoles (por ejemplo Bisfenol A). Ejemplos de compuestos de tipo sulfuro que pueden tratarse utilizando el catalizador fibroso de la presente invención incluyen dialquilsulfuros (por ejemplo dietilsulfuro). Ejemplo de compuestos tiol que pueden tratarse utilizando el catalizador fibroso de la presente invención incluyen alquiltioles (por ejemplo etil-mercaptano y butilmercaptano). Ejemplos de agentes tensioactivos que pueden tratarse utilizando el catalizador fibroso de la presente invención son agentes tensioactivos aniónicos (por ejemplo dodecibencenosulfonato) o agentes tensioactivos no iónicos, tales como alcoholetoxilatos (por ejemplo (C9-C11) alquil-alcoholetoxilato).

La invención se ilustrará a continuación por los ejemplos no limitantes siguientes en los cuales, a no ser que se indique otra cosa:

- (a) las temperaturas se dan en grados Celsius (°C);
- (b) las operaciones se condujeron a la temperatura de la sala o del ambiente, es decir una temperatura que está comprendida en el intervalo que va desde 18 a 25°C, a no ser que se indique otra cosa;
- (c) los símbolos químicos tienen sus significados usuales;
- (d) se utilizan símbolos y unidades SI; y
- (e) los espectros Ultravioleta/Visible se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV2-100.

Ejemplo Comparativo

Un tejido constituido por fibras complejas de poliacrilonitrilo (PAN) y mono-fibras inertes de polipropileno (PP) se tejió de la misma manera que se consigna en GB-A-2.346.569. El tejido se modificó en un proceso de tres etapas.

En la primera etapa de tratamiento, se sumergieron 30 g de tejido en un autoclave que contenía 800 ml de una solución acuosa de 30 g/L de dihidrocloruro de hidracina, 42 g/L de monohidrocloruro de hidroxilamina e hidróxido de sodio en la cantidad requerida para un pH de 9,5. El tejido se mantuvo a una temperatura de 101 a 102°C durante 2 horas, se retiró luego y se lavó con agua destilada. En la segunda etapa de tratamiento, el tejido se trató durante 30 segundos con solución acuosa de hidróxido de sodio a ebullición que tenía una concentración de 50 g/L, seguido por lavado subsiguiente con agua destilada. La ratio de la masa de solución y la masa de malla tejida era igual a 800 ml/30 g. En la tercera etapa de tratamiento, el tejido (30 g) se sumergió en 1050 ml de una solución acuosa de sales metálicas que contenía $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como se describe en la Tabla 1 siguiente durante 19 horas. El catalizador estaba entonces listo para ser utilizado después de lavado con agua destilada y secado a la temperatura ambiente.

Tabla 1. Ejemplos Comparativos 1 a 12

Ejemplo Comparativo	Concentración del metal en la solución, mmol/100 ml	Concentración del metal en la fibra, mmol/g de fibra
1	Fe^{3+} - 3,19	0,115
	Ca^{2+} - 9,50	0,000
2	Fe^{3+} - 6,40	0,046
	Ca^{2+} - 6,40	0,000
3	Fe^{3+} - 9,50	0,033
	Ca^{2+} - 3,19	0,000
4	Fe^{3+} - 3,19	0,115
	Ca^{2+} - 9,50	0,000
5	Fe^{3+} - 6,40	0,115
	Ca^{2+} - 11,63	0,000
6	Fe^{3+} - 6,40	0,115
	Mg^{2+} - 12,45	0,000
7	Fe^{3+} - 6,40	0,078
	Li^+ - 11,63	0,000
8	Fe^{3+} - 6,40	0,023
	Zn^{2+} - 11,63	0,090
9	Fe^{3+} - 3,19	0,386
	Li^+ - 19,0	0,000
10	Fe^{3+} - 3,19	0,294
	Zn^{2+} - 9,50	0,180
11	Fe^{3+} - 6,40	0,051
	Ca^{2+} - 11,63	0,000
12	Fe^{3+} - 6,40	0,115
	Ca^{2+} - 9,50	0,000

Ejemplo 1

En el Ejemplo 1, el catalizador fibroso se preparó en un reactor URGNANO-BERGAMO MCS, WRT3 (fabricado en Italia). Este reactor es un reactor modelo de baño de tinte utilizado típicamente para la tinción de tejidos. El reactor se encuentra en la forma de un tambor cilíndrico que descansa sobre su costado. El cuerpo del reactor está hecho de acero inoxidable 316 y el reactor está equipado con un sensor y regulador de temperatura, sensor de presión y un medidor de flujo. El reactor tiene una interfaz programable (que hace posible definir programas de temperatura y

automatizar la dosificación de productos químicos) y tiene cambiadores de calor para refrigeración del reactor en caso requerido.

Paso (i) - Modificación

Los reactivos y las cantidades utilizadas en el paso (i) se exponen a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Reactivos y Cantidades Utilizados en la Modificación del Paso (i)

Compuesto Químico	Cantidad
Agua	600 L
Sulfato de dihidracina	15.666 kg
Sulfato de hidroxilamina	32.478kg
Hidróxido de sodio	22.2695 kg
Malla de PAN (normal)	16,75 kg, 25 m longitud x 2,2 m anchura

El reactor se llenó con aproximadamente 600 L de agua. Se añadieron a continuación 13,9 kg de sulfato de dihidracina y 29,76 kg de sulfato de hidroxilamina, seguido por mezcla. El pH de la solución se ajustó luego a 9,4 utilizando la unidad de dosificación lateral. Esto se consiguió poniendo inicialmente 19 kg de NaOH (pelets sólidos) en la solución, seguido por adición gradual de NaOH (pelets sólidos) acompañada por verificación del pH hasta que se alcanzó el pH deseado. Se recogió luego una muestra de la solución de modificación inicial a fin de determinar la concentración inicial real de los reactivos (sulfato de dihidracina y sulfato de hidroxilamina).

La malla (que estaba tejida en la forma de un bucle cerrado con un radio de aproximadamente 0,35 m) se cortó primeramente para obtener una hoja de 2 x 2 m de anchura. Se cargaron luego aproximadamente 16,75 kg de la malla en el reactor. Se cerró el reactor y la temperatura se elevó desde 26°C a 100°C en 33 minutos. La velocidad de rotación de la malla en el reactor se ajustó a 150 metros/minuto. La temperatura de la solución en el reactor se mantuvo manualmente a 97 hasta 102°C durante 2 horas. Se enfrió luego el reactor durante 15 minutos a una temperatura de 60°C. Se recogieron muestras de la solución utilizada para análisis, y se escurrió luego el reactor. La presión máxima durante la modificación era 6 psi (0,4 bar).

La malla se lavó en un proceso de lotes, cuatro veces cada uno con 600 L de agua (5 minutos por lote) y se recogieron muestras líquidas después de cada lavado. La rotación de la malla en el reactor durante el proceso de lavado de los lotes era 145 metros/minuto. Se utilizó un test cualitativo para monitorizar la cantidad de hidracina en solución a fin de determinar el punto final de lavado. La determinación de hidracina estaba basada en la reacción de hidracina con 4-dimetilamino-benzaldehído (DAB) para formar un tinte amarillo (la longitud de onda de la absorción máxima en la región UV/VIS para hidracina/DAB es 425 nm). El test se componía de soluciones de 4-dimetilamino-benzaldehído preparadas en laboratorio y embotelladas. Se prepararon previamente soluciones de DAB que contenían concentraciones conocidas de hidracina para ayudar a la comparación visual de las intensidades de color. Después de cuatro lavados de los lotes, se recogió una muestra de la malla por corte a través de toda su anchura.

El proceso de modificación dio como resultado un cambio de color observable de la malla a partir del blanco, pasando por anaranjado hasta amarillo. El color de la malla al final del paso de modificación (i) era muy uniforme, sugiriendo una modificación homogénea del sitio así como mezcla satisfactoria.

Paso (ii) - Modificación

Los reactivos y cantidades utilizados en el paso (ii) se exponen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos y Cantidades utilizados en la Modificación del Paso (ii)

Compuesto Químico	Cantidad
Agua	600 L
Hidróxido de sodio	15 kg

La malla se dejó en posición en el reactor después de la modificación del paso (i). El reactor que contenía la malla se alimentó con 600 L de agua y la temperatura se elevó a 50°C. Esto fue seguido por la adición gradual de 15 kg de NaOH (pelets sólidos) por medio de la unidad de dosificación lateral. Este proceso se realizó muy lentamente y con cuidado, dado que se producían humos de NaOH durante la reacción exotérmica entre NaOH y agua. Se calentó luego el reactor hasta 60°C y se mantuvo en condiciones isotérmicas (temperatura de 60 ± °C) durante 15 minutos. El lavado de la malla se realizó por lavado con rebose durante 20 minutos (es decir por el cual un flujo continuo de

agua se lavó sobre la malla en el reactor mientras que la malla se mantenía en rotación constante en el reactor) y se recogió una muestra de malla para análisis.

La observación visual de la malla modificada del paso (ii) demostró un color muy homogéneo, lo que sugería una modificación homogénea del sitio así como mezcladura satisfactoria.

Paso (iii) - Impregnación

Los reactivos y cantidades utilizados en el paso (iii) se exponen a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Reactivos utilizados en la Impregnación del Paso (iii)

Compuesto Químico	Cantidad
Agua	600 L
Sulfato férrico monohidratado	3.47 kg
Nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	13.5 kg

El reactor se alimentó con 600 L de agua seguido por la adición de 3,47 g de sulfato férrico monohidratado y 13,5 kg de nitrato de calcio tetrahidratado. Se cerró el reactor y la rotación de la malla se ajustó a 140 metros por minuto. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se recogió una muestra de la malla para análisis. La duración total de impregnación fue 2 horas. Después del proceso de impregnación, se recogió una muestra líquida para analizar el hierro residual en solución. La malla se lavó en corriente durante 20 minutos seguido por 4 lavados de los lotes de 5 minutos cada uno con un volumen de lavado de 600 L. Se recogieron soluciones de lavado para análisis. La malla se secó por soplado de aire caliente a su través a una temperatura de aproximadamente 50°C. La malla impregnada tenía un color homogéneo.

El contenido de hierro de las fibras PAN modificadas e impregnadas de la malla se determinó como sigue:

La malla secada se lavó concienzudamente en el laboratorio hasta que no quedaba mancha parda alguna sobre el tejido de secado (se cree que los puntos pardos significan hierro lixiviado). La cantidad total de hierro encontrada en las fibras PAN modificadas e impregnadas se determinó luego por eliminación de las fibras de la malla y desorción del hierro de las fibras en HCl concentrado (grado ACS al 37%) a 150°C durante 2 horas. Esto se consiguió poniendo aproximadamente 0,1 g de hilo PAN modificado e impregnado en viales de reacción, seguido por la adición de 10 ml de HCl al 37% (acuoso). Las muestras se calentaron luego a 150°C durante 2 horas. Las muestras se filtraron cada una utilizando un papel de filtro Whatman grado 54 y se diluyeron luego hasta 100 ml con agua destilada, después de lo cual se analizaron respecto al contenido de hierro por espectroscopía de absorción atómica (AAS). El espectrómetro de absorción atómica utilizado el Perkin Elmer Serie AAnalyst 200 equipado con 4 lámparas. El instrumento se ajustó a una longitud de onda de 248,33 nm, con rendija de 1,8/1,35, utilizando aire como oxidante a un caudal de 10,00 U/min, y acetileno a un caudal de 2,50 U/min. El tiempo de integración se ajustó a 3 segundos y se midieron 3 réplicas de cada muestra. La lámpara seleccionada para el análisis era la Lámpara de Hierro. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Concentración de Hierro en la Malla

Muestra			Peso de fibras [g]	Concentración en solución de hierro retirado de la fibra [mg]x10 ² /L	Concentración de hierro en la fibra [mmol/g de fibra]	Concentración media de hierro en la fibra (desviación estándar)
Tiempo de impregnación (horas)	Detalles del secado – secado posterior* o inmediato**	Repetición				
2	posterior *	1	0,1005	2,9300	0,5220	0,4956 (0,0248)
2	posterior*	2	0,1015	2,7890	0,4920	
2	posterior*	3	0,1021	2,6960	0,4728	
2	inmediato**	1	0,1020	2,9750	0,5222	0,5287 (0,0174)
2	inmediato**	2	0,1009	3,0900	0,5483	
2	inmediato**	3	0,1014	2,9190	0,5154	
*Muestra secada 24 horas después del lavado						
**Muestra secada inmediatamente después de los lavados						

La malla que se secó inmediatamente después del lavado (es decir sin almacenamiento húmedo) tiene un contenido de hierro ligeramente mayor que la malla que se secó después de 24 horas. No hay diferencia significativa alguna en el contenido total de hierro entre las muestras impregnadas durante 1 hora y las impregnadas durante 2 horas.

Adicionalmente, no existe diferencia significativa alguna en la cantidad de hierro en la malla secada inmediatamente y la secada después de almacenamiento húmedo.

- 5 Una comparación de los contenidos de hierro que se muestran en la Tabla 5 con los ejemplos presentados en la Tabla 1, muestra que la malla impregnada con sulfato férrico (Ejemplo 1) tiene un contenido de hierro mayor que el obtenido cuando la malla se impregna utilizando cloruro férrico (Ejemplos Comparativos 1 a 12).

- 10 Los resultados de hierro lixiviado después de exposición a una sal de sodio de EDTA al 0,05% a pH 5 se presentan en la Tabla 6. Se obtuvo una lixiviación de hierro de 0,0915 milimoles/g para la malla impregnada durante 2 horas y secada inmediatamente, de 0,0935 milimoles/g para la malla impregnada durante 2 horas pero secada después de almacenamiento húmedo durante 24 horas, y de 0,2747 milimoles/g para la malla impregnada durante 1 hora y secada después de almacenamiento húmedo durante 24 horas. No existe diferencia significativa alguna entre las mallas impregnadas durante 2 horas, con o sin almacenamiento húmedo.

15 Tabla 6. Fuerza de Fijación de Hierro en la Malla

Muestra			Peso de fibra [g]	Concentración en solución de hierro retirado de la fibra por EDTA $\text{mg} \times 10^2 / \text{L}$	Hierro retirado de la fibra [mmol/g de fibra]	Valor medio de hierro retirado de la fibra [mmol/g de fibra] (desviación estándar)
Tiempo de impregnación (horas)	Detalles del secado - secado posterior* o inmediato**	Repetición				
2	posterior*	1	0,1006	0,5275	0,0940	0,0935
2	posterior*	2	0,1002	0,5205	0,0931	(0,00062)
2	inmediato**	1	0,1008	0,5170	0,0919	0,0915
2	inmediato**	2	0,1025	0,5215	0,0912	(0,00052)
*Muestra secada 24 horas después del lavado						
**Muestra secada inmediatamente después de los lavados						

- 20 Por una comparación de las Tablas 1 y 5, puede verse que los catalizadores fibrosos preparados conforme al método de la presente invención (es decir utilizando una sal sulfato de hierro en el paso de impregnación) proporcionan una carga de hierro incrementada en las fibras PAN. Adicionalmente, la Tabla 6 demuestra que el hierro en los catalizadores fibrosos preparados conforme al método de la presente invención (es decir utilizando una sal sulfato de hierro en el paso de impregnación) está fijado fuertemente a las fibras modificadas.

Test de actividad catalítica

- 25 El catalizador preparado como se ha descrito arriba en el Ejemplo 1 que se había secado inmediatamente después de lavado se testó respecto a actividad catalítica hacia la descomposición por oxidación de Bisfenol A (en lo sucesivo "BPA").

- 30 Las condiciones de la reacción de descomposición fueron como sigue:

Ratio de catalizador a líquido: 0,2 g/50 ml [BPA] 10 ppm, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 50 ppm, pH inicial 3,0, temperatura 30°C. La reacción se realizó en un reactor de carrusel (Radleys) equipado con un controlador de temperatura y un agitador magnético.

- 35 Se cuantificó el Bisfenol A por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC Serie 200, Perkin Elmer) equipado con columna Phenomenex Gemini (C18, 5 μm). La disposición instrumental era como sigue: fase móvil: acetonitrilo/agua (70/30 v/v), longitud de onda 380 nm, caudal 1,0 mL/min.

- 40 Los resultados de la actividad del catalizador en la descomposición de Bisfenol A en presencia de peróxido de hidrógeno se presentan en las Tabla 7 a 9 y en la Figura 1.

Tabla 7. Descomposición de BPA en Función del Tiempo en Presencia del Catalizador del Ejemplo 1 y Peróxido de Hidrógeno: Ciclo 1

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
0	11,34	11,34	0,0
20	2,31	2,08	80,0
40	0,51	0,33	96,0

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
60	0,15	0,07	99,0
80	0,04	0,01	99,8

Tabla 8. Descomposición de BPA en Función del Tiempo en Presencia del Catalizador del Ejemplo 1 y Peróxido de Hidrógeno: Ciclo 2

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
0	10,3	10,30	0,0
5	6,28	7,50	33,0
15	5,15	5,27	49,0
25	4,28	2,66	66,0
35	1,82	1,10	86,0
45	0,78	0,33	94,6
55	0,21	0,09	98,5

5

Tabla 9. Descomposición de BPA en Función del Tiempo en Presencia del Catalizador del Ejemplo 1 y Peróxido de Hidrógeno: Ciclo 3

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
0	10,30	10,30	0,0
5	8,77	7,26	22,2
15	6,55	3,81	49,7
25	3,30	1,41	77,0
35	1,22	0,36	92,0
50	0,21	0,00	99,0

La Figura 1 muestra la concentración de Bisfenol A en función del tiempo en presencia del catalizador del Ejemplo 1 preparado utilizando sulfato de hierro/nitrato de calcio (todos los ciclos).

Ejemplo 2

La malla modificada en los Pasos (i) y (ii) en el reactor que se ha descrito arriba en el Ejemplo 1 se impregnó en el laboratorio con una solución de sulfato de hierro (III) y cloruro de sodio, sulfato de hierro (III) y sulfato de sodio o cloruro de hierro (III) y nitrato de calcio. Las sales utilizadas fueron $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Las condiciones para la impregnación fueron como sigue:

Ratio de fibra a líquido: 1,2 g en 100 ml, por tanto aproximadamente 2,15 g de malla se impregnaron en 110 ml. Trazas de malla (2,15 g) que contenían fibras modificadas (1,32 g) del paso (ii) del proceso de producción se pusieron en vasos de precipitados con una solución (110 ml) de sulfato de hierro (III)/cloruro de sodio, sulfato de hierro (III)/sulfato de sodio o cloruro de hierro (III)/nitrato de calcio se cubrieron con film de parafina y se agitaron con agitador magnético durante 2 horas a la temperatura ambiente. El pH de la solución no se ajustó. Después de 2 horas, las muestras de malla se retiraron de los vasos de precipitados y se lavaron concienzudamente con aguja destilada para asegurar la eliminación de todas las trazas de solución de hierro. La cantidad de hierro (III) presente en la solución era 30 milimoles para las sales sulfato de hierro (III), y 27,8 milimoles para la sal cloruro de hierro (III).

La Tabla 10 siguiente corresponde a propósitos comparativos y muestra el contenido de hierro en muestras de malla modificadas en el reactor en los pasos (i) y (ii) e impregnadas en el laboratorio con soluciones de cloruro de hierro (III)/nitrato de calcio en donde la ratio de la sal de hierro a la sal de calcio está comprendida en la ratio molar de 1:3.

La duración de impregnación es de 2 horas. El método de medida del contenido de hierro es como se ha descrito arriba.

Tabla 10. Contenido de Hierro en la Malla* Impregnada en Laboratorio con Cloruro de Hierro (III)/Nitrato de Calcio

Muestra número	Ratio molar Fe:Ca en la solución de impregnación	Peso de fibra (g)	Cantidad de hierro disuelto de la fibra (mg)	Cantidad de hierro en 1 (mg)	Cantidad de hierro en 1 g de fibra (milimol)	Cantidad media de hierro en 1 g de fibra (milimol)
1a	1:3	0,0945	1,634	17,29	0,310	0,309
1b	1:3	0,0940	-	-	-	
1c	1:3	0,0959	1,651	17,22	0,308	
2a	1:3	0,0922	1,695	18,38	0,329	0,334
2b	1:3	0,0930	1,740	18,71	0,335	
2c	1:3	0,0959	1,814	18,91	0,339	
*Las mallas derivadas de la modificación en el reactor de baño de tinte para los pasos (i) y (ii) a, b y c son réplicas del mismo lote de impregnación 1 y 2 son de diferentes lotes de impregnación						

La Tabla 11 siguiente muestra el contenido de hierro en muestras de malla modificadas en el reactor en los pasos (i) y (ii) e impregnadas en el laboratorio con soluciones de sulfato de hierro (III)/sulfato de sodio en donde la ratio de la sal de hierro a la sal de sodio está comprendida en la ratio molar de 1:3 a 1:20. La duración de impregnación es 2 horas. El método de medida del contenido de hierro es como se ha descrito arriba.

Tabla 11. Contenido de Hierro en la Malla* Impregnada en el Laboratorio con Sulfato de Hierro (III)/Sulfato de Sodio

Muestra número	Ratio molar Fe:Na en la solución de impregnación	Peso de fibra (g)	Cantidad de Fe disuelto de la fibra (mg)	Cantidad de Fe en 1 g de fibra (milimol)	Cantidad de Fe en 1 g de fibra (milimol)	Cantidad media de Fe en 1 g de fibra (milimol)
1a	1:3	0,1053	3,941	37,43	0,670	0,654
1b	1:3	0,1062	3,985	37,52	0,638	
2a	1:3	0,1073	4,355	40,59	0,727	0,723
2b	1:3	0,0983	3,945	40,13	0,719	
3a	1:6	0,1038	3,485	33,57	0,601	0,597
3b	1:6	0,0958	3,170	33,09	0,592	
4a	1:6	0,0967	3,638	37,62	0,674	0,680
4b	1:6	0,0955	3,658	38,30	0,686	
5a	1:12	0,0963	2,814	29,22	0,523	0,525
5b	1:12	0,0951	2,796	29,40	0,526	
6a	1:12	0,0929	3,274	35,24	0,631	0,622
6b	1:12	0,0942	3,220	34,18	0,612	
7a	1:20	0,0952	3,218	33,80	0,605	0,602
7b	1:20	0,0918	3,059	33,32	0,597	
8a	1:20	0,0931	3,125	33,57	0,601	0,586
8b	1:20	0,0961	3,084	32,09	0,575	
*Las mallas derivadas de la modificación en el reactor de baño de tinte para las muestras de los pasos (i) y (ii) a, y b son réplicas del mismo lote de impregnación; las muestras 1, 3, 5 y 7 son un lote de impregnación diferente de las muestras 2, 4, 6 y 8						

La Tabla 12 siguiente muestra el contenido de hierro en muestras de malla modificadas en el reactor de los pasos (i) y (ii) e impregnadas en el laboratorio con soluciones de sulfato de hierro (III)/cloruro de sodio en las que la ratio de la sal de hierro a la sal de sodio se encuentra en la ratio molar de 1:6 a 1:20. La duración de impregnación es 2 horas. El método de medida del contenido de hierro es como se ha descrito arriba.

5

Tabla 12. Contenido de Hierro en la Malla* Impregnada en Laboratorio con Sulfato de Hierro (III)/Cloruro de Sodio

Muestra número	Ratio molar Fe:Na en la solución de impregnación	Peso de fibra (g)	Cantidad de hierro disuelto de la fibra (mg)	Cantidad de Fe en 1 g de fibra (mg)	Cantidad de Fe en 1 g de fibra (milimol)	Cantidad media de Fe en 1 g de fibra (milimol)
1a	1:3	0,0978	3,611	36,92	0,661	0,661
1b	1:3	0,1004	-	-	-	
2a	1:3	0,0960	3,679	38,32	0,686	0,678
2b	1:3	0,0945	3,534	37,39	0,670	
3a	1:6	0,0973	3455	35,51	0,636	0,640
3b	1:6	0,1003	3,606	35,95	0,644	
4a	1:6	0,0962	3,566	37,07	0,664	0,662
4b	1:6	0,1005	3,700	36,82	0,659	
5a	1:10	0,0977	2,441	24,98	0,447	0,463
5b	1:10	0,0961	2,565	26,69	0,478	
6a	1:10	0,0950	2,401	25,28	0,453	0,458
6b	1:10	0,1026	2,651	25,83	0,463	

*Las mallas derivadas de la modificación en el reactor de baño de tinte para las muestras de los pasos (i) y (ii) a, y b son réplicas del mismo lote de impregnación; las muestras 1, 3, 5 y 7 son un lote de impregnación diferente de las muestras 2, 4, 6 y 8

Por las Tablas 10 a 12 puede verse que se consigue un contenido aumentado de hierro utilizando sulfato de hierro en comparación con cloruro de hierro como sal de impregnación, y que esto se mejora utilizando sodio en comparación con calcio como segundo catión. Los ratios molares adecuados de hierro a segundo catión metálico son 1:3 a 1:6.

10

Ejemplo 3

15

En el Ejemplo 3, se preparó el catalizador fibroso en un reactor URGANO-BERGAMO MCS, WRT3 (fabricado en Italia) como se describe en el Ejemplo 1. Los pasos (i) y (ii) son iguales que los descritos en el Ejemplo 1, y el paso (iii) descrito a continuación es una impregnación con una mezcla de sulfato de hierro (III) monohidratado y sulfato de sodio decahidratado.

20

Paso (iii) - Impregnación

Los reactivos y cantidades utilizados en el paso (iii) se exponen a continuación en la Tabla 13.

Tabla 13. Reactivos Utilizados en la Impregnación del Paso (iii)

Compuesto Químico	Cantidad
Agua	600 L
Sulfato férrico monohidratado	3,47 kg
Sulfato de sodio decahidratado	8,88 kg

25

El reactor se alimentó con 600 L de agua seguidos por la adición de 3,47 kg de sulfato férrico monohidratado y 8,88 kg de sulfato de sodio decahidratado. El reactor se cerró y la rotación de la malla se ajustó a 140 metros por minuto. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se recogió para análisis una muestra de malla. La duración total de la impregnación fue 2 horas. Después del proceso de impregnación, se recogió una muestra líquida para analizar el hierro residual en la solución. La malla se lavó en corriente durante 20 minutos, seguido por 4 lavados de lotes de 5 minutos cada uno con un volumen de lavado de 600 L. Se recogieron soluciones de lavado para análisis. La malla

30

se secó por soplado de aire caliente a su través a una temperatura de aproximadamente 50°C. La malla impregnada tenía un color homogéneo.

- 5 El contenido de hierro de las fibras PAN de la malla modificadas e impregnadas se determinó como para el Ejemplo 1 anterior, y los resultados se presentan en la Tabla 14. Los resultados de hierro lixiviado después de exposición a una sal de sodio de EDTA al 0,05% a pH 5 se presentan también en la Tabla 14. Una lixiviación de hierro de 0,0495 milimoles/kg de hilo se obtuvo para la malla impregnada durante 2 horas y se secó inmediatamente.

Tabla 14. Fijación y Carga de Hierro

Muestra	Fe total (mmol/g de hilo)	Hierro lixiviado (mmol/g de hilo)	% hierro lixiviado
Ejemplo 3	0,6718 (0,0069*)	0,0495 (0,0009*)	7,3634
* desviación estándar			

- 10 Una comparación del contenido de hierro que se muestra en la Tabla 14 con los de los Ejemplos Comparativos (1 a 12) en la Tabla 1 demuestra que la malla impregnada con sulfato de hierro/sulfato de sodio tiene un mayor contenido de hierro que la obtenida cuando la malla se impregna utilizando cloruro de hierro y nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de litio o nitrato de cinc. Una comparación del contenido de hierro que se muestra en la Tabla 14 con el del Ejemplo 1 representado en la Tabla 5 demuestra que la malla impregnada con sulfato de hierro/sulfato de sodio tiene un contenido de hierro mayor que la obtenida cuando la malla se impregna utilizando sulfato de hierro/nitrato de calcio (es decir, en el Ejemplo 1). Una comparación de las Tablas 1 y 15 muestra que el catalizador fibroso preparado conforme al método de la presente invención (es decir utilizando una sal sulfato de hierro en el paso de impregnación) proporciona una carga de hierro incrementada en las fibras PAN (modificadas).
 15 Adicionalmente, la Tabla 14 demuestra que el hierro en los catalizadores fibrosos preparados conforme al método de la presente invención (utilizando especialmente sales sulfato de hierro y sulfato de sodio en el paso de impregnación) está fijado fuertemente a las fibras modificadas.

Ensayo de actividad catalítica

- 25 El ensayo de actividad catalítica de la malla preparada conforme al Ejemplo 3 se realizó como se describe en el Ejemplo 1, y el resultado se muestra en las Tablas 15 a 17 y la Figura 2.

30 Tabla 15. Descomposición de BPA en Función del Tiempo en Presencia del Catalizador del Ejemplo 3 y Peróxido de Hidrógeno: Ciclo 1

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
0	10,75	10,75	0,0
5	8,62	4,78	37,7
15	6,26	2,30	60,2
25	4,51	1,21	73,4
35	3,09	0,70	82,4
45	1,44	0,42	91,3
55	0,98	0,26	94,2

Tabla 16. Descomposición de BPA en Función del Tiempo en Presencia del Catalizador del Ejemplo 3 y Peróxido de Hidrógeno: Ciclo 2

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
0	10,75	10,75	0,0
5	6,23	5,66	45,2
15	1,28	1,13	88,8
25	0,19	0,12	98,6
35	0	0	100,0

Tabla 17. Descomposición de BPA en Función del Tiempo en Presencia del Catalizador del Ejemplo 3 y Peróxido de Hidrógeno: Ciclo 3

Tiempo (minutos)	Réplica 1 Concentración de BPA remanente (ppm)	Réplica 2 Concentración de BPA remanente (ppm)	% de BPA descompuesto
0	10,68	10,57	0,0
5	0,74	0,09	96,0
15	0	0	100,0

La Figura 2 muestra la concentración de Bisfenol A en función del tiempo en presencia del catalizador del Ejemplo 3 preparado utilizando sulfato de hierro/sulfato de sodio (todos los ciclos).

5 Ejemplo 4

El catalizador que se preparó en el Ejemplo 1 (secado inmediatamente) se testó en cuanto a su actividad en la descomposición de la fase gaseosa de etil-mercaptano con peróxido de hidrógeno como oxidante. La concentración inicial de etil-mercaptano era 230 mg $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}/\text{m}^3$ de aire obtenida por la inyección de 1 ml de mezcla madre de gas de concentración 14.000 mg $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}/\text{m}^3$ de aire en el reactor de lotes de 60 ml de volumen. El reactor contenía 0,13 g (0,52 milimoles Fe/g fibra) de malla catalítica (50% fibras catalíticas-50% armazón de PPE) del catalizador descrito en el Ejemplo 1. Adicionalmente, el reactor contenía 4 μL de H_2O_2 (30% p/p). La ratio molar Fe: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ era 300,4:1 y una ratio molar de $[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:0,522. El reactor se mantuvo a una temperatura de 45°C. Se realizó un control como se ha descrito arriba, pero sin la presencia del catalizador.

Tabla 18. Descomposición de Etil-Mercaptano (ETSH) en Presencia y Ausencia del Catalizador del Ejemplo 1 y Formación del Producto de Oxidación Dietildisulfuro (DEDS)

	Control			Catalizador		
Tiempo (horas)	Concentración de ETSH (mg/m^3 aire)	% D	Concentración de DEDS (mg/m^3 aire)	Concentración de ETSH (mg/m^3 aire)	% D	Concentración de DEDS (mg/m^3 aire)
0	189,4	0	0	186,9	0	20,6
0,5	137,6	27,3	57,5	39,7	78,7	57,4
1	121,8	35,7	51,9	32,8	82,4	62,5
1,5	101,0	46,7	39,6	9,5	94,9	68,3
2	93,9	50,4	38,6	5,2	97,2	66,1
2,5	87,0	54,1	33	2,6	98,6	59,2
3	82,5	56,4	30,0	1,5	99,1	56,4
% D es % de ETSH descompuesto						

La Tabla 14 demuestra que la actividad catalítica del catalizador del Ejemplo 1 (preparado en el reactor de baño de tinte utilizando sulfato férrico/nitrato de calcio como mezcla de impregnación) junto con peróxido de hidrógeno obtuvo 99% de conversión de etil-mercaptano dentro de 3 horas, mientras que el peróxido de hidrógeno solo alcanzaba solamente una conversión de 56%. Se obtuvo también un rendimiento mayor del producto de oxidación dietildisulfuro cuando se utilizó el catalizador con peróxido de hidrógeno que cuando se utilizó peróxido de hidrógeno solo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparación de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente residual, comprendiendo el método los pasos de:
 - (i) tratamiento de un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidracina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
 - (ii) tratamiento del tejido modificado con una base; y
 - (iii) tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal sulfato de un primer catión metálico y una sal sulfato de un segundo catión metálico, en donde el primer catión metálico se selecciona de un catión hierro y níquel, y mezclas de los mismos, y en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión litio, sodio, potasio, rubidio, cesión, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, thaliana, estaño, estaño, antimonio y bismuto, y mezclas de los mismos.
2. Un método conforme a la reivindicación 1, en donde el primer catión metálico es un catión hierro.
3. Un método conforme a la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la sal de hidracina se selecciona de dihidrocloruro de hidracina, monohidrocloruro de hidracina, hidrato de hidracina, monohidrobromuro de hidracina, acetato de hidracina, sulfato de hidracina y sulfato de dihidracina, y mezclas de las mismas.
4. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la sal de hidroxilamina se selecciona de monohidrocloruro de hidroxilamina, sulfato de hidroxilamina y fosfato de hidroxilamina, y mezclas de las mismas.
5. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el paso (i) se conduce a un pH comprendido en el intervalo de 6,5 a 12.
6. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en el paso (ii), la base se selecciona de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio, y mezclas de los mismos.
7. Un método conforme a una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el segundo catión metálico se selecciona de un catión sodio, litio, potasio, calcio, magnesio y cinc, y mezclas de los mismos, seleccionándose preferiblemente de un catión sodio, potasio y calcio, y mezclas de los mismos, siendo más preferiblemente un catión sodio.
8. Un método conforme a una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el tejido es un tejido de punto.
9. Un método conforme a una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el tejido comprende fibras de poliacrilonitrilo y una o más mono-fibras inertes.
10. Un método conforme a una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde los pasos (i), (ii) y (iii) se conducen en un reactor de baño de tinte.

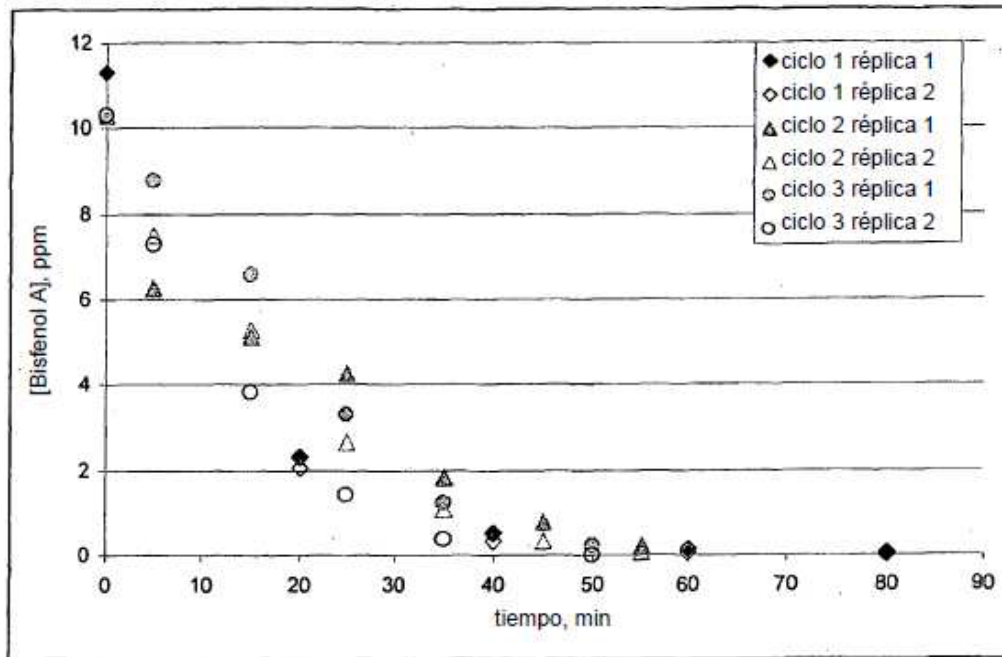


Figura 1

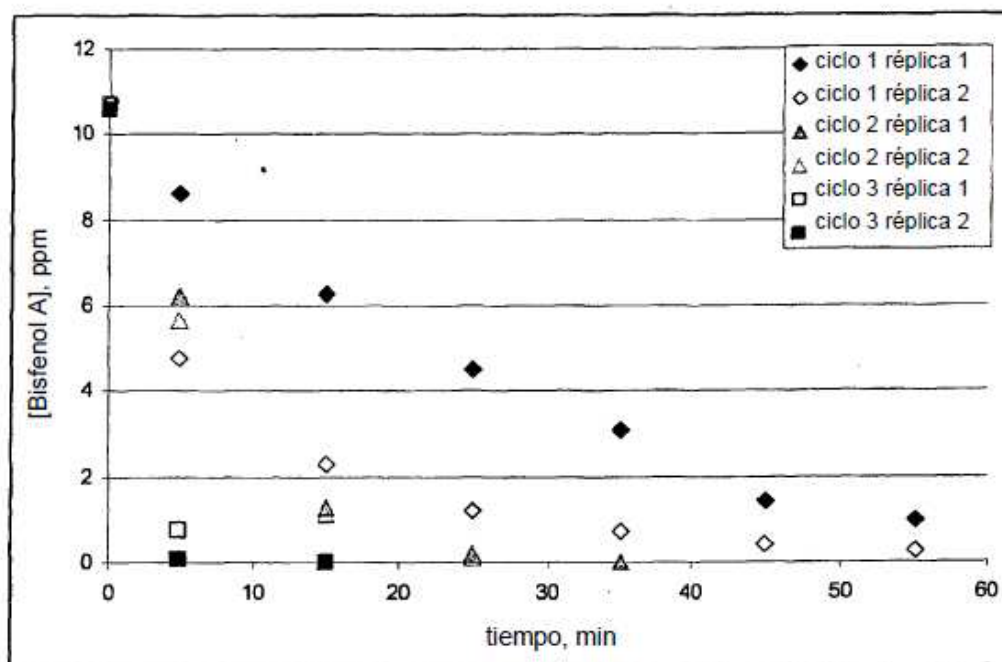


Figura 2