

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 326**

21 Número de solicitud: 201630227

51 Int. Cl.:

B01J 23/38 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.02.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.09.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070040

71 Solicitantes:

ABENGOA WATER, S.L. (100.0%)
C/ Energía Solar, 1 - Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES

72 Inventor/es:

HERRERO PIZARRO, Alejandro;
MONSALVO GARCÍA, Víctor Manuel;
TORIJA JUANA, Irene y
ARAUZO PÉREZ, Jesús

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **CATALIZADOR Y SU USO EN DEPURACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS**

57 Resumen:

Catalizador y su uso en depuración de aguas contaminadas.

La presente invención se refiere a un catalizador que comprende un metal noble, preferiblemente paladio, incorporado sobre óxido de indio (In_2O_3), el cual actúa como soporte activo catalítico, su procedimiento de obtención y su uso en un procedimiento de depuración de aguas contaminadas. Este catalizador es especialmente interesante para la eliminación de nitrato (NO_3^-), alcanzándose selectividades a nitrógeno gas (N_2) elevadas y cercanas al 100 % a valores de conversión elevados.

ES 2 634 326 A1

CATALIZADOR Y SU USO EN DEPURACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un catalizador que comprende un metal noble, preferiblemente paladio (Pd), incorporado sobre óxido de indio (In_2O_3), el cual actúa como soporte activo catalítico, su procedimiento de obtención y su uso en un procedimiento de depuración de aguas contaminadas. Este catalizador es especialmente interesante para la eliminación de nitrato (NO_3^-), alcanzándose
10 selectividades a nitrógeno gas (N_2) elevadas y cercanas al 100% a valores de conversión elevados.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La contaminación de las aguas supone un problema ambiental que requiere el desarrollo de sistemas eficaces para su tratamiento. La presencia de nitrato (NO_3^-) en dichas aguas es un hecho bien conocido, el cual se ha asociado al uso de fertilizantes nitrogenados así como de otras actividades agropecuarias e industriales.

20 Tanto la conversión de nitrato (NO_3^-) a nitrito (NO_2^-) (reducción catalítica) como la selectividad a nitrógeno gas (N_2) son factores importantes para conseguir la depuración total del agua a tratar, ya que los límites legales de concentración para nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+) establecidos en el agua destinada a consumo humano son más restrictivos que para nitrato (NO_3^-), tanto en la Unión Europea como en otros
25 países (0,1 mg/L y 0,5 mg/L, respectivamente).

Durante los últimos años se han desarrollado diferentes técnicas destinadas a la eliminación de especies nitrogenadas como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+), especialmente procesos no destructivos de intercambio iónico y de separación
30 con membranas. Los métodos destructivos más ampliamente implantados se basan en la eliminación de nitrato (NO_3^-) mediante sistemas biológicos mientras que los procesos físico-químicos y catalíticos se han estudiado en una extensión menor. Entre estos últimos destacan el uso de sales de hierro o hierro cerovalente, fotorreducción y reducción catalítica de nitrato (NO_3^-).

35

Mediante la reducción catalítica, tanto el nitrato (NO_3^-) como el nitrito (NO_2^-) pueden ser eliminados del agua empleando un agente reductor como el hidrógeno (H_2), el ácido fórmico (CH_2O_2) o la hidrazina (N_2H_4) empleando un catalizador adecuado. Sin embargo, el proceso da lugar a la formación de amonio (NH_4^+) como subproducto no deseado. Por tanto, el catalizador empleado es uno de los factores claves para el desarrollo de este proceso para conseguir la máxima selectividad hacia nitrógeno gas (N_2). Los catalizadores basados en metales nobles soportados únicamente presentaban características adecuadas para la hidrogenación de nitrito (NO_2^-). Resulta necesario, por tanto, el desarrollo de catalizadores bimetálicos para eliminar el nitrato (NO_3^-) y a su vez alcanzar una alta selectividad hacia nitrógeno gas (N_2).

En este sentido, se han empleado tradicionalmente catalizadores bimetálicos que constan de dos fases activas diferentes, un metal de transición como cobre (Cu), estaño (Sn), indio (In), plata (Ag), galio (Ga), o hierro (Fe), entre otros y un metal noble como paladio (Pd), rodio (Rh), rutenio (Ru), platino (Pt), o iridio (Ir), en los que la función del metal de transición es la de reducir la molécula de nitrato (NO_3^-) a nitrito (NO_2^-), mientras que la función del metal noble es la de regenerar el poder reductor del metal de transición e hidrogenar la molécula de nitrito (NO_2^-) a amonio (NH_4^+) o nitrógeno gas (N_2) siendo éste el producto de reacción deseado en la descontaminación de aguas contaminadas por nitrato (NO_3^-) al eliminar el nitrógeno del agua [Höroid, S., Vorlop, K.D., Tacke, T., Sell, M., Catal. Today 17, 21 (1993)].

La principal dificultad a superar en el desarrollo de este tipo de catalizadores ha sido conseguir una alta selectividad a nitrógeno gas (N_2) evitando la formación de amonio (NH_4^+) y la consecuente subida de pH asociada a la formación de iones hidróxido (OH^-) durante la hidrogenación de nitrito (NO_2^-). Esta subida de pH se puede evitar mediante la adición de agentes acidificantes como dióxido de carbono (CO_2) que forma ácido carbónico (H_2CO_3) y evita la interacción entre el hidróxido (OH^-) y el nitrito (NO_2^-).

Por otro lado, la mayoría de los catalizadores bimetálicos se sintetizan empleando sales de metales nobles, principalmente paladio (Pd), al ser el más selectivo a nitrógeno gas (N_2) que el resto de metales preciosos, y metales de transición, principalmente cobre (Cu), estaño (Sn) e indio (In), que son impregnados de forma sucesiva, o a la vez, mediante co-impregnación en disoluciones ácidas o bien mediante otros métodos como la precipitación-deposición.

La modificación de determinadas condiciones de reacción como la disminución de la presión parcial de hidrógeno, el caudal del mismo o del pH del medio de reacción permite, en algunos casos, obtener selectividades a nitrógeno gas (N_2) cercanas al 100% empleando catalizadores bimetálicos paladio-metal (Pd-Me).

5

Durante los últimos años se han conseguido importantes avances en cuanto al desarrollo de catalizadores nuevos que presentan mayor resistencia a la lixiviación y mayor selectividad a nitrógeno gas (N_2). Tal es el caso de los catalizadores de paladio-estaño (Pd-Sn) y paladio-indio (Pd-In) soportados, que mejoran, en este sentido, lo conseguido con los catalizadores de paladio-cobre (Pd-Cu) inicialmente [Barrabés, N., Sá, J., App. Catal. B: Environ. 104, 1 (2014)].

10

Otros catalizadores se basan en metales nobles soportados directamente sobre óxidos de metales reducibles, los cuales se sintetizan habitualmente mediante impregnación de un metal noble como el paladio (Pd) sobre un óxido metálico como, por ejemplo, óxido de cerio (CeO_2) u óxido de estaño (SnO_2). Este tipo de catalizadores presentan velocidades de reacción superiores a las alcanzadas con los catalizadores bimetálicos tradicionales soportados sobre óxidos inertes como óxido de aluminio (Al_2O_3) u óxido de silicio (SiO_2), o sobre otros soportes como carbón activado, arcillas o zeolitas. Esta diferencia se explica por la mayor cantidad de interacciones entre las fases activas implicadas en la reducción de nitrato (NO_3^-), siendo superior en las de óxidos metálicos. Sin embargo, particularmente el óxido de cerio (CeO_2) se envenena con la adición de dióxido de carbono (CO_2) al medio por lo que no se recomienda su utilización en procesos de reducción catalítica de nitrato (NO_3^-) en los que sea necesario disminuir los valores de pH mediante la adición de CO_2 [Devadas, A., Vasudevan, S. Epron, E., J. Hazard. Mat. 185, 1412 (2011)].

15

20

25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

30

35

La presente invención se refiere a un catalizador que comprende nanopartículas de un metal noble, preferiblemente paladio (Pd), depositado sobre óxido de indio (In_2O_3) (también conocido como sesquióxido de indio) que actúa como soporte catalítico activo, su procedimiento de obtención y su uso en un procedimiento de depuración de aguas contaminadas. Este catalizador es especialmente interesante para la eliminación de nitrato (NO_3^-), alcanzándose selectividades a nitrógeno gas (N_2) elevadas y cercanas al 100% a valores de conversión elevados, comparado con los

valores alcanzados con otros catalizadores. También es adecuado para la reducción de compuestos halogenados como herbicidas clorados, contaminantes halogenados, trihalometanos y otros subproductos de desinfección del agua potable como bromato (BrO_3^-), clorato (ClO_3^-), etc. También puede emplearse en procesos de óxido-reducción en el que sean necesarias ambas fases activas. Asimismo, se puede emplear a su vez para la descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Este tipo de soporte catalítico basado en óxido de indio (In_2O_3) se caracteriza por una escasa área superficial, inferior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, y un tamaño de poro de entre 20Å y 400Å . Para el caso en el que el catalizador de Pd depositado sobre In_2O_3 no se encuentre soportado, el catalizador gracias al soporte de In_2O_3 permite neutralizar eficazmente los grupos hidroxilo OH^- generados durante la hidrogenación de nitrito (NO_2^-), al añadir dióxido de carbono (CO_2) u otra sustancia acidificante en el medio de reacción.

Este catalizador, en el que todo el metal está en contacto con el óxido, consigue además la eliminación de nitrato (NO_3^-) en medios acuosos sin necesidad de ajustar el pH del medio. Por otra parte, el uso del catalizador con ajuste del pH permite alcanzar los límites legales de amonio (NH_4^+) en aguas potables, es decir, concentraciones de amonio (NH_4^+) inferiores a $0,5 \text{ mg/L}$.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un catalizador que comprende un metal noble del grupo VIIIB del Sistema Periódico de los Elementos en forma de nanopartículas monometálicas esféricas de tamaño comprendido de entre 2 y 20 nm no recubiertas, que se encuentran en contacto directo con una superficie de óxido de indio que actúa como soporte.

En una realización preferida el metal noble del grupo VIIIB del Sistema Periódico de Elementos empleado se selecciona de entre paladio (Pd), platino (Pt), rutenio (Ru), iridio (Ir), rodio (Rh), en su estado cerovalente, en cualquiera de sus estados de oxidación más estables, o en cualquiera de las posibles combinaciones; y en una forma más preferida se emplea paladio (Pd).

En una realización más preferida, la proporción de metal noble supone entre un $0,1\%$ y un 30% en peso con respecto al peso del catalizador.

En otra realización preferida, el óxido de indio (In_2O_3) puede emplearse tanto en su forma cristalina como amorfa.

En otra realización preferida, el catalizador puede encontrarse soportado. Estos soportes se seleccionan de entre alúmina, gel de sílice, zeolitas, arcillas, monolitos cerámicos de cordierita o metálicos de Fecralloy® (aleación hierro/cromo/alúmina), membranas cerámicas o poliméricas, extruidos cerámicos, metálicos o poliméricos de
5 diversas formas como esferas, granulados, perlas, cilindros, cilindros huecos, o esferas huecas, entre otros.

En la presente invención, se entiende por “nanopartículas monometálicas” aquellas nanopartículas que se componen exclusivamente de un único metal noble,
10 dependiendo de cuál sea el producto de partida de la síntesis del catalizador, y que no se encuentra formando aleación con otros metales o con el indio (In) procedente del soporte activo de óxido de indio (In_2O_3) del catalizador.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de
15 obtención del catalizador de la invención que comprende las siguientes etapas:

- (a) incorporación del metal noble sobre óxido de indio (In_2O_3);
- (b) secado del producto obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 25 °C y 200 °C;
- (c) calcinación entre 200 °C y 600 °C del producto obtenido en la etapa (b).

20

En una realización preferida, opcionalmente se lleva a cabo una etapa posterior de activación del producto obtenido en la etapa (c) mediante la aplicación de hidrógeno (H_2) desde 25 °C a 250 °C, preferiblemente entre 25 °C y 120 °C.

25 En otra realización preferida el metal noble del grupo VIII B del Sistema Periódico de Elementos empleado en la etapa (a) se selecciona de entre paladio (Pd), platino (Pt), rutenio (Ru), iridio (Ir), rodio (Rh), en su estado cerovalente o en cualquiera de sus estados de oxidación más estables, o cualquiera de las posibles combinaciones; y en una forma más preferida se emplea paladio (Pd) o sus sales precursoras.

30

Las sales precursoras de paladio mencionadas se seleccionan de entre la siguiente lista: cloruro de paladio (PdCl_2), nitrato de paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), tetracloropaladato de sodio (II) (Na_2PdCl_4), acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), nitrato de tetramin paladio ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) y hexafluoruro acetilacetonato de paladio ($\text{Pd}(\text{hfa})_2$).

35

En otra realización preferida, la incorporación del metal noble sobre óxido de indio (In_2O_3) en la etapa (a) se lleva a cabo mediante métodos conocidos por un experto en la materia como por ejemplo la impregnación húmeda, impregnación a humedad incipiente, precipitación-deposición, deposición química en fase vapor a partir de compuestos metalorgánicos (MOCVD) o la deposición química en fase vapor (CVD). En dichos métodos se pueden emplear disoluciones acuosas u orgánicas. Las disoluciones orgánicas se pueden seleccionar de entre metanol (CH_4O), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) y acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) entre otros o cualquiera de sus mezclas.

10 Tal y como se ha indicado anteriormente, en otra realización preferida, el catalizador puede encontrarse soportado. Preferiblemente el catalizador está soportado, y este soporte puede incorporarse antes o después a la etapa (a).

15 Cuando el soporte se incorpora antes de la etapa (a), se parte de óxido de indio (In_2O_3) soportado. En una realización particular, el óxido de indio (In_2O_3) soportado se puede obtener mediante cualquier método conocido por un experto en la materia como por ejemplo mediante impregnación del soporte con una sal de indio y su posterior calcinación.

20 Cuando el soporte se incorpora después de la etapa (a), el producto obtenido en la etapa (a), que se encuentra en forma de polvo, se incorpora sobre un soporte antes de llevar a cabo la etapa (b), dicha incorporación se puede realizar mediante cualquier método de deposición conocido por un experto en la materia.

25 Los soportes previamente mencionados se seleccionan de entre alúmina, gel de sílice, zeolitas, arcillas, monolitos cerámicos de cordierita o metálicos de Fecralloy® (aleación hierro/cromo/alúmina), membranas cerámicas o poliméricas, extruidos cerámicos, metálicos o poliméricos de diversas formas como esferas, granulados, perlas, cilindros, cilindros huecos, o esferas huecas, entre otros.

30 Por otro lado, en el procedimiento de obtención del catalizador de la invención la etapa de calcinación c) se considera esencial ya que permite una mejor distribución del metal sobre el óxido de indio (In_2O_3). La calcinación del material permite formar una proporción de nanopartículas activas de paladio (Pd) sobre el óxido de indio
35 (In_2O_3) que no se consiguen en el caso de no existir la etapa de calcinación donde en el catalizador sin calcinar permanece precipitada la sal de paladio sobre su superficie.

Otra ventaja de la etapa de calcinación es la eliminación de ciertos elementos de las sales precursoras de paladio a utilizar como por ejemplo la eliminación del cloro en el caso de utilizar cloruro de paladio (PdCl_2) o la eliminación del nitrógeno cuando se hace uso del nitrato de paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$).

5

En definitiva, este procedimiento de obtención le confiere al catalizador una serie de características diferenciadoras y mejoradas con respecto a los catalizadores ya conocidos en el estado del arte, y cuyos procedimientos de síntesis difieren del descrito en la invención.

10

En un tercer aspecto, la invención se refiere al uso del catalizador descrito para la eliminación de contaminantes presentes en agua, donde los contaminantes se seleccionan de entre nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), compuestos halogenados procedentes, por ejemplo, de biocidas y herbicidas (sin limitarse a perclorato (ClO_4^-), clorato (ClO_3^-), clorito (ClO_2^-), etc.), metales pesados (sin limitarse a cromo hexavalente), y peróxidos (sin limitarse peróxido de hidrógeno (H_2O_2)), entre otros. Preferiblemente, el contaminante es nitrato (NO_3^-).

15

20

En una realización preferida, el procedimiento de depuración de aguas contaminadas se realiza mediante la eliminación de los contaminantes mediante reacciones de reducción catalítica, hidrodeshalogenación o ambas simultáneamente. De esta forma, la eliminación de nitrato (NO_3^-), bromato (BrO_3^-) y clorato (ClO_3^-) conduce a la formación de nitrógeno gas (N_2), bromuro (Br^-) y cloruro (Cl^-), respectivamente.

25

Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de depuración de aguas contaminadas que comprende una primera etapa de puesta en contacto del catalizador de la invención, tal y como se ha definido a lo largo de la descripción, con la corriente de agua a tratar y un agente reductor. La corriente de agua puede ser tratada en modo continuo o discontinuo.

30

En una realización preferida, el catalizador se encuentra en un reactor seleccionado de entre reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado, reactor de membranas catalíticas y reactor monolítico.

En otra realización preferida, el procedimiento de depuración de aguas contaminadas consiste en la eliminación de los contaminantes mediante reacciones de reducción catalítica, hidrodeshalogenación o ambas simultáneamente.

5 En una realización más preferida, las reacciones de reducción catalítica comprenden el uso del catalizador de la invención y la saturación del medio con un agente reductor antes o después de la puesta en contacto del catalizador con la corriente de agua a tratar, preferiblemente con hidrógeno gas (H_2) u otros agentes reductores como el ácido fórmico (CH_2O_2) o la hidrazina (N_2H_4). Las condiciones de operación preferidas
10 son de temperatura de entre 5 °C y 25 °C y presión de entre 1 bar y 10 bar y es recomendable ajustar el pH del medio a valores de entre 3 y 7, más preferentemente entre 4,5 y 6 mediante agentes acidificantes que evitan la acumulación de aniones hidroxilo (OH^-) en el medio de reacción.

15 En una realización preferida, la saturación del medio es recomendable cuando se tratan compuestos clorados u otros halogenados.

En una realización preferida, estas reacciones se emplean para la reducción o eliminación de sustancias como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), compuestos halogenados
20 procedentes por ejemplo, de biocidas y herbicidas (perclorato (ClO_4^-), clorato (ClO_3^-), clorito (ClO_2^-), etc.), metales pesados como cromo hexavalente y peróxidos, entre otros. Preferiblemente, el contaminante es nitrato (NO_3^-). La eliminación de nitrato (NO_3^-), bromato (BrO_3^-) y clorato (ClO_3^-) conduce a la formación de nitrógeno gas (N_2), bromuro (Br^-) y cloruro (Cl^-) respectivamente.

25 Preferiblemente, en la reducción catalítica de nitrato (NO_3^-) se limita la cantidad de hidrógeno (H_2) alimentado al reactor a presiones parciales inferiores a 0,05 o se mantienen bajas concentraciones de hidrógeno (H_2) disuelto, por ejemplo, a menos de 0,2 mg/l. La alimentación de hidrógeno (H_2) se lleva a cabo mediante un sistema de
30 permeación del mismo mediante membranas de caucho o silicona reforzada o no reforzada con espesores inferiores a 20 μm o bien mediante burbujeo. Asimismo, el ajuste de la cantidad de hidrógeno (H_2) se regula mediante la disminución de la presión parcial mediante su dilución con otros gases. Más preferiblemente, en la reducción catalítica de nitrato (NO_3^-) se trabaja en un rango de temperatura de entre 5
35 °C y 25 °C, sin necesidad de calentar el reactor.

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

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 **FIG. 1.** Difractograma del catalizador de Pd/In₂O₃ sintetizado a partir de cloruro de paladio (PdCl₂) obtenido por el procedimiento desarrollado según el Ejemplo 1.

15 **FIG. 2.** Difractograma del catalizador de Pd/In₂O₃ sintetizado a partir de tetracloropaladato de sodio (Na₂PdCl₄) obtenido por el procedimiento desarrollado según el Ejemplo 2.

FIG. 3. Estudio de estabilidad de Pd/In₂O₃ soportado sobre esferas de Al₂O₃ en medio acuoso para la reducción catalítica de nitrato de larga duración (300 h).

20 **FIG. 4.** Concentración de amonio (NH₄⁺) detectada a diferentes conversiones de nitrato (NO₃⁻) durante la reducción catalítica de nitrato (NO₃⁻) con catalizadores de paladio (Pd) sobre óxidos de estaño (SnO₂) e indio (In₂O₃) sin ajuste de pH.

25 **FIG. 5.** Concentración de amonio (NH₄⁺) detectada a diferentes conversiones de nitrato (NO₃⁻) durante la reducción catalítica de nitrato (NO₃⁻) con catalizadores de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In₂O₃) sin y con ajuste de pH con dióxido de carbono (CO₂).

30 **FIG. 6.** Conversión de nitrato (NO₃⁻) frente a concentración de amonio (NH₄⁺) durante la reducción catalítica de nitrato (NO₃⁻) con el catalizador de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In₂O₃) con diferentes caudales de hidrógeno (H₂) y ajuste de pH con dióxido de carbono (CO₂) (caudales de CO₂). La línea horizontal señala el límite legal de concentración de amonio (NH₄⁺) para aguas de consumo humano (Directiva 91/676/CEE).

35

FIG. 7. Descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con catalizador de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3).

FIG. 8. Conversión de nitrato (NO_3^-) frente a concentración de amonio (NH_4^+) durante la reducción catalítica de nitrato (NO_3^-) con los catalizadores de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3), de Pd-In sobre alúmina (Al_2O_3), de Pd-In sobre óxido de silicio (SiO_2) y de Pd sobre óxido de estaño (SnO_2) en las mismas condiciones experimentales.

FIG. 9. Conversión de nitrato (NO_3^-) frente a concentración de amonio (NH_4^+) durante la reducción catalítica de nitrato (NO_3^-) con los catalizadores de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3) con y sin calcinación previa.

FIG. 10. Vista de las nanopartículas de Pd en el soporte sintetizado sobre In_2O_3 en la cual se aprecia la morfología esférica con tamaños de nanopartícula de entre 2 y 10 nm.

FIG. 11. Vista de las nanopartículas de Pd en el soporte sintetizado sobre In_2O_3 en la cual se aprecia la morfología esférica con tamaños de nanopartícula de entre 2 y 10 nm.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento, producto y uso de la invención.

Ejemplo 1. Síntesis de un catalizador de Pd/ In_2O_3 a partir de cloruro de paladio ($PdCl_2$)

El catalizador de paladio (Pd) se sintetiza empleando óxido de indio (In_2O_3) como soporte activo cuyas partículas tienen un diámetro aproximado de alrededor de 100 nm.

El paladio (Pd) se incorporó al soporte mediante impregnación húmeda, alcanzando un 5% de paladio (Pd) en peso. La sal de paladio precursora utilizada fue de cloruro de paladio ($PdCl_2$) disuelta en agua con ácido clorhídrico (HCl, 0,2 M). Se empleó un

volumen de 1 ml de esta disolución por gramo de óxido de indio (In_2O_3). Tras la impregnación, el material resultante se secó durante 17 horas a 90 °C y se calcinó a 500 °C durante 2 h en aire.

- 5 Opcionalmente, el catalizador puede reducirse a 100 °C o a temperatura ambiente durante una hora antes de su utilización.

La Figura 1 muestra un difractograma del catalizador sintetizado según este procedimiento. En el eje de ordenadas aparece la Intensidad (I) que se mide en
10 cuentas o cuentas por segundo.

Mediante difracción de rayos X se han identificado picos correspondientes a óxido de indio (In_2O_3 ; número de referencia 00-022-0336) y paladio (Pd; número de referencia 00-046-1211), según las base de datos Prewitt, et al. Inorganic Chemistry, 1969, 8(9),
15 1985-1993 y Kumar, J. et al. Journal of the Less Common Metals, 1989, 147(1), 59-71.

Por otro lado, los picos con poca anchura que se observan en la Figura 1 denotan la alta cristalinidad del óxido de indio (In_2O_3), superior al 90%.

- 20 También informa sobre el tamaño de los cristales de Pd, de entre 2 y 20 nm, siendo comparable a los datos obtenidos con otras técnicas como TEM.

El catalizador obtenido presenta un área BET (Brunauer–Emmett–Teller) de 3 m²/g y un tamaño medio de poro de 139 Å.

25

Ejemplo 2. Síntesis de un catalizador de Pd/ In_2O_3 a partir de tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4)

- El catalizador de paladio (Pd) se sintetiza empleando óxido de indio (In_2O_3) como
30 soporte activo cuyas partículas tienen un diámetro de alrededor de 100 nm.

El paladio (Pd) se incorporó al soporte mediante impregnación húmeda, alcanzando un 5% de paladio (Pd) en peso. La sal utilizada fue de tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4) en agua. Se empleó un volumen de 1 ml de esta disolución por gramo de
35 óxido de indio (In_2O_3). Tras la impregnación, el material resultante se secó durante 17 horas a 90 °C y se calcinó a 500 °C durante 2 h en aire.

Este procedimiento se llevó a cabo para la síntesis de los catalizadores con otros soportes en lugar del óxido de indio (In_2O_3) como óxido de estaño (SnO_2), óxido de silicio (SiO_2) u óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3).

- 5 Opcionalmente, el catalizador puede reducirse a 100 °C o temperatura ambiente durante una hora antes de su utilización.

10 La Figura 2 muestra un difractograma del catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizado según este procedimiento. En el eje de ordenadas aparece la Intensidad (I) que se mide en cuentas o cuentas por segundo.

Mediante difracción de rayos X se han identificado picos correspondientes al indio (In_2O_3) y paladio (Pd) del mismo modo al que se indica en el Ejemplo 1.

- 15 Por otro lado, los picos con poca anchura que se observan en la Figura 2 denotan la alta cristalinidad del óxido de indio (In_2O_3), superior al 90%.

También informa sobre el tamaño de los cristales de Pd, de entre 2 y 20 nm, siendo comparable a los datos obtenidos con otras técnicas como TEM.

20

El catalizador obtenido presenta un área BET de 2 m^2/g y un tamaño medio de poro de 142 Å.

Ejemplo 3. Síntesis de un catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ soportado en esferas de Al_2O_3

25

El catalizador de paladio (Pd) se sintetiza empleando esferas de óxido de aluminio (Al_2O_3) de 1 mm como soporte.

30

El óxido de indio (In_2O_3) se incorporó al soporte mediante impregnación en exceso de disolvente, utilizando un rotavapor para evaporar el agua y asegurar la homogeneidad. La sal precursora del óxido de indio (In_2O_3) fue nitrato de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) disuelta en agua (1 gramo de sal por cada gramo de esferas). Se empleó un volumen de 20 ml por gramo de esferas. Tras la impregnación, el material resultante se secó durante 17 horas a 100 °C y se calcinó a 500 °C durante 2 h en aire.

35

El paladio (Pd) se incorporó al soporte (In_2O_3 /alúmina) mediante impregnación en exceso, alcanzando un 5 % de paladio (Pd) en peso. La sal de paladio precursora utilizada fue de cloruro de paladio (PdCl_2) disuelta en agua. Se empleó un volumen de 2 ml de esta disolución por gramo de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tras la impregnación, el material resultante se secó durante 17 horas a 100 °C y se calcinó a 500 °C durante 2 h en aire.

Opcionalmente, el catalizador puede reducirse a 100 °C en atmósfera de hidrógeno (H_2) o a temperatura ambiente durante una hora antes de su utilización.

El catalizador obtenido es física y químicamente estable, conservando una alta estabilidad durante 300 horas en ensayos catalíticos tras realizarse pruebas de resistencia en medio acuoso y orgánico en un baño de ultrasonidos durante una hora, como se observa en la Figura 3.

Las condiciones en las que se llevó a cabo este estudio de estabilidad corresponden a una temperatura de 25 °C y 1 atm de presión, $Q_{\text{H}_2\text{O}}=0,4$ mL/min $Q_{\text{H}_2}=0,75$ mL/min, $Q_{\text{CO}_2}=0,75$ mL/min, $[\text{NO}_3^-]=100$ mg/L, y 0,3 g de catalizador.

El catalizador obtenido presenta un área BET de 100 m²/g y un tamaño medio de poro de 87 Å.

Ejemplo 4. Eliminación de nitrato (NO_3^-) con catalizadores de Pd/ SnO_2 y de Pd/ In_2O_3

El ensayo catalítico se llevó a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad, con agitación magnética (700 rpm). Se empleó como medio de reacción 0,25 L de una disolución acuosa de nitrato (NO_3^-) (100 mg/L) a la que se añadió el catalizador de Pd/ SnO_2 o bien de Pd/ In_2O_3 sintetizado de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 en una concentración de 1 g/L. El medio de reacción se ajustó a pH ácido entre 5 y 6 alimentando dióxido de carbono (CO_2) con un caudal de 8 mLN/min. La reacción catalítica comenzó al añadir hidrógeno (H_2) al reactor (caudal = 15 mLN/min, a 25 °C y presión atmosférica). Los resultados se muestran en la Figura 4.

Las muestras tomadas periódicamente y filtradas mediante filtros de celulosa regenerada (poro de 0,45 µm) se analizaron mediante espectrofotometría para

determinar la concentración de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+) en el medio de reacción.

5 Puede observarse que los resultados obtenidos con el catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizado de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 son manifiestamente mejores a los obtenidos al utilizar Pd/SnO_2 como soporte en términos de actividad y selectividad de amonio (NH_4^+). La concentración de nitrito (NO_2^-) observada al añadir dióxido de carbono (CO_2) es despreciable.

10 Ejemplo 5. Eliminación de nitrato (NO_3^-) con catalizador $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ sin y con ajuste de pH

El ensayo catalítico se llevó a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad, con agitación magnética (700 rpm). Se empleó como medio de reacción 15 0,25 L de una disolución acuosa de nitrato (NO_3^-) (100 mg/L) a la que se añadió el catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (1 g/L) sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 2. El medio de reacción se ajustó a pH ácido entre 5 y 6 alimentando dióxido de carbono (CO_2) con un caudal de 8 mLN/min. La reacción catalítica comenzó al añadir hidrógeno (H_2) al reactor (caudal = 8 mLN/min, a 25 °C y presión atmosférica). Los resultados se 20 muestran en la Figura 5.

Las muestras tomadas periódicamente y filtradas mediante filtros de celulosa regenerada (poro de 0,45 μm) se analizaron mediante espectrofotometría para determinar la concentración de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+) en el 25 medio.

Puede observarse como disminuye la selectividad a amonio (NH_4^+) al emplearse una corriente de dióxido de carbono (CO_2) en el medio para ajuste del pH. La concentración de nitrito (NO_2^-) observada al añadir dióxido de carbono (CO_2) es 30 despreciable.

Ejemplo 6. Eliminación de nitrato (NO_3^-) con el catalizador $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ alimentando un caudal bajo de hidrógeno (H_2) y con ajuste de pH

35 Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad, con agitación magnética (700 rpm). Se empleó como medio de reacción

0,25 L de una disolución acuosa de nitrato (NO_3^-) (100 mg/L) a la que se añadió el catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (1 g/L) sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 2. El medio de reacción se ajustó a pH ácido entre 5 y 6 alimentando dióxido de carbono (CO_2) a un caudal de 8 mL/min. La reacción catalítica dio comienzo al añadir hidrógeno (H_2) al reactor (caudal = 0,3; 8,0 mL/min, a 25 °C y presión atmosférica). Los resultados se muestran en la Figura 6.

Las muestras tomadas periódicamente y filtradas mediante filtros de celulosa regenerada (poro de 0,45 μm) se analizaron mediante espectrofotometría para determinar la concentración de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+) en el medio.

En estas condiciones de operación se alcanzan concentraciones de amonio (NH_4^+) inferiores a 0,5 mg/L a un 50 % de conversión de nitrato (NO_3^-) con lo que se cumplen los requisitos legales de la Unión Europea de nitrato (NO_3^-) y de amonio (NH_4^+) para un agua a tratar que contenga 100 mg/L de nitrato (NO_3^-). La concentración de nitrito (NO_2^-) medida en dichas condiciones es despreciable.

Ejemplo 7. Descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con catalizadores de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$.

Para comprobar la descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sobre el catalizador se llevó a cabo un ensayo catalítico en condiciones ambientales. Para el ensayo catalítico se utilizó un reactor tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad, con agitación magnética (700 rpm) a 25 °C y 1 atm. Se empleó un volumen de 0,2 L de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (500 mg/L) sin ajuste de pH, a la que se añadió el catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (0,5 g/L) sintetizado de acuerdo al Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Figura 7.

Las muestras tomadas periódicamente y filtradas mediante filtros de celulosa regenerada (poro de 0,45 μm) se analizaron mediante espectrofotometría a 410 nm empleando el método colorimétrico de Eisenberg para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en el medio. Como se puede observar en la Figura 6 se alcanza una conversión completa al cabo de una hora de reacción.

35

Ejemplo 8. Ejemplo comparativo de la actividad catalítica de catalizadores de paladio-indio (Pd-In) sobre óxido de aluminio (Al_2O_3) u óxido de silicio (SiO_2), y de paladio (Pd) sobre óxido de estaño (SnO_2) y de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3).

5 El ensayo catalítico se llevó a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad, con agitación magnética (700 rpm). Se empleó como medio de reacción 0,25 L de una disolución acuosa de nitrato (NO_3^-) (100 mg/L) a la que se añadió diferentes catalizadores en una concentración de 1 g/L. Los catalizadores comparados fueron de Pd-In/ SiO_2 , Pd-In/ Al_2O_3 , Pd/ SnO_2 o bien de Pd/ In_2O_3 , éste último sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 2. Todos los catalizadores sintetizados incorporaban un 10 5% de paladio (Pd) en peso, además los catalizadores Pd-In/ SiO_2 , Pd-In/ Al_2O_3 presentaban un 1,25% de indio (In). El catalizador de Pd/ SnO_2 se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2 sustituyendo el óxido de indio (In_2O_3) por óxido de estaño (SnO_2) en forma de polvo. Los otros dos catalizadores se sintetizaron añadiendo mediante co-impregnación con InCl_2 y SnCl_4 al tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4) al impregnar el soporte de SiO_2 o bien de Al_2O_3 . 15

No se ajustó el pH del medio de reacción en estos ensayos. La reacción catalítica comenzó al añadir hidrógeno (H_2) al reactor (caudal = 15 mLN/min, a 25 °C y presión 20 atmosférica). Los resultados se muestran en la Figura 8.

Las muestras tomadas periódicamente y filtradas mediante filtros de celulosa regenerada (poro de 0,45 μm) se analizaron mediante espectrofotometría para determinar la concentración de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+) en el 25 medio.

Puede observarse que los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/ In_2O_3 sintetizado de acuerdo al Ejemplo 2 son manifiestamente mejores a los obtenidos al utilizar Pd/ SnO_2 como soporte en términos de actividad y selectividad de amonio (NH_4^+). La cantidad de amonio (NH_4^+) generado con el catalizador de Pd/ In_2O_3 fue un 30 50% inferior al generado con los otros tres catalizadores (Figura 8).

Ejemplo 9. Ejemplo comparativo de la actividad catalítica de catalizadores de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3) con y sin calcinación previa.

- 5 En este ejemplo se trata de comparar dos catalizadores sintetizados como se describe en el Ejemplo 1 con la única diferencia de que en uno de ellos se ha suprimido la etapa de calcinación previa. Los catalizadores comparados fueron ambos de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$. El ensayo catalítico se llevó a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad, con agitación magnética (700 rpm). Se empleó como medio de reacción una disolución acuosa de nitrato (NO_3^-) (100 mg/L) de 0,25 L de volumen a la que se
- 10 añadió ambos catalizadores en una concentración de 1 g/L. Ambos catalizadores sintetizados incorporaban un 5% de paladio (Pd) en peso siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La única diferencia fundamental entre ambos catalizadores es el proceso de calcinación que no ha sido utilizado en uno de los casos.
- 15 No se ajustó el pH del medio de reacción en estos ensayos. La reacción catalítica comenzó al añadir hidrógeno (H_2) al reactor (caudal $\text{H}_2 = 8 \text{ mLN}/\text{min}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica) y dióxido de carbono (CO_2) (caudal $\text{CO}_2 = 8 \text{ mLN}/\text{min}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica). Los resultados se muestran en la Figura 9.
- 20 Las muestras tomadas periódicamente y filtradas mediante filtros de celulosa regenerada (poro de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$) se analizaron mediante espectrofotometría para determinar la concentración de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) y amonio (NH_4^+) en el medio.
- 25 Puede observarse que los resultados obtenidos con el catalizador de $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizado de acuerdo al Ejemplo 1 con calcinación previa son notablemente mejores tras 3 h de ensayo a los obtenidos con el catalizador sin calcinar en términos de actividad catalítica y selectividad de amonio (NH_4^+). Apenas se observó una conversión de nitrato (NO_3^-) del 25 % con el catalizador sin calcinación previa
- 30 comparado con el 100 % de conversión de nitrato (NO_3^-) obtenida con el catalizador con calcinación previa. Se observa valores de producción de amonio (NH_4^+) inferiores en el caso del catalizador con calcinación previa (Figura 9).
- 35 Tal y como se puede apreciar en este ejemplo, con la etapa de calcinación se consigue una mejor distribución del metal sobre el óxido de indio (In_2O_3). La calcinación del material permite formar una proporción de nanopartículas activas de

paladio (Pd) sobre el óxido de indio (In_2O_3) que no se consiguen en el caso de no existir la etapa de calcinación donde en el catalizador sin calcinar permanece precipitada la sal de paladio sobre su superficie.

5 Ejemplo 10. Ejemplo comparativo de la morfología entre las nanopartículas de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3) en catalizadores de paladio (Pd) sobre óxido de indio (In_2O_3) con y sin calcinación previa.

10 En este ejemplo se trata de comparar dos catalizadores, el primero según se describe en el Ejemplo 1 y el segundo corresponde al catalizador previamente descrito por N. S. Smirnova et al., Chemistry for Sustainable Development, 2013, 21, 91-100.

15 Las Figuras 10 y 11 muestran cómo las nanopartículas de paladio (Pd) en el soporte sintetizado sobre óxido de indio (In_2O_3) presentan una morfología esférica con tamaños de nanopartícula de entre 2 y 10 nm (aproximadamente 5 nm) no recubiertas. Es decir, no se aprecian las películas de óxido de indio (In_2O_3) sobre la superficie del paladio (Pd), lo que evita los problemas encontrados en el estado del arte previo relacionados con esta película de óxido de indio (In_2O_3) y que impide el paso de los reactivos al metal noble por lo que repercute en una menor velocidad de
20 reacción o inactivación parcial o total de la función del metal noble dependiendo del grado de recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que comprende un metal noble del grupo VIII B del Sistema Periódico de los Elementos en forma de nanopartículas monometálicas esféricas de tamaño comprendido de entre 2 y 20 nm no recubiertas, que se encuentran en contacto directo con una superficie de óxido de indio que actúa como soporte.
5
2. Catalizador según la reivindicación 1 donde el metal noble se selecciona de entre paladio, rodio, rutenio, platino, iridio, en su estado cerovalente, en cualquiera de sus estados de oxidación más estables, o en cualquiera de las posibles combinaciones.
10
3. Catalizador según las reivindicaciones 1 a 2 donde el metal noble es paladio.
4. Catalizador según las reivindicaciones 1 a 3 donde la proporción de metal noble incorporado al catalizador es de entre un 0,1% y un 30% en peso con respecto al peso del catalizador.
15
5. Catalizador según las reivindicaciones 1 a 4 donde el óxido de indio puede emplearse tanto en su forma cristalina como amorfa.
20
6. Catalizador según las reivindicaciones 1 a 5 donde el catalizador está soportado.
7. Catalizador según la reivindicación 6 donde los soportes se seleccionan de entre alúmina, gel de sílice, zeolitas, arcillas, monolitos cerámicos de cordierita, aleaciones de hierro/cromo/alúmina, membranas cerámicas o poliméricas, extruidos cerámicos, metálicos o poliméricos.
25
8. Procedimiento de obtención del catalizador descrito según las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:
30
 - (a) incorporación del metal noble sobre óxido de indio;
 - (b) secado del producto obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 25 °C y 200 °C;
 - (c) calcinación entre 200 °C y 600 °C del producto obtenido en la etapa (b).
9. Procedimiento según la reivindicación 8 donde opcionalmente se lleva a cabo una etapa posterior de activación del producto obtenido en la etapa (c) mediante la
35

aplicación de hidrógeno a una temperatura desde 25 °C a 250 °C, preferiblemente entre 25 °C y 120 °C.

- 5 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9 donde el metal noble del grupo VIII B del Sistema Periódico de Elementos empleado en la etapa (a) se selecciona de entre paladio, rodio, rutenio, platino, iridio, en cualquiera de sus estados de oxidación, o cualquiera de las posibles combinaciones.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10 donde el metal noble es paladio o sus sales precursoras que se seleccionan de entre cloruro de paladio, nitrato de paladio, tetracloropaladato de sodio (II), acetato de paladio, nitrato de tetramin paladio y hexafluoruro acetilacetonato de paladio.
- 15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 donde la incorporación del metal noble sobre óxido de indio en la etapa (a) se lleva a cabo mediante métodos que comprenden la impregnación húmeda, impregnación a humedad incipiente, precipitación-deposición, deposición química en fase vapor a partir de compuestos metalorgánicos o la deposición química en fase vapor.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 12 donde en los métodos de la etapa (a) se emplean disoluciones acuosas u orgánicas seleccionadas de entre metanol, etanol y acetona, y cualquiera de sus mezclas.
- 25 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 donde el producto obtenido en la etapa (a) puede encontrarse soportado y este soporte puede incorporarse antes o después a la etapa (a).
- 30 15. Procedimiento según la reivindicación 14 donde el soporte se incorpora antes de la etapa (a) partiendo de óxido de indio soportado.
16. Procedimiento según la reivindicación 14 donde el producto obtenido en la etapa (a) se incorpora sobre un soporte antes de llevar a cabo la etapa (b).
- 35 17. Procedimiento según las reivindicaciones 14 a 16 donde los soportes se seleccionan de entre alúmina, gel de sílice, zeolitas, arcillas, monolitos cerámicos de cordierita, aleaciones de hierro/cromo/alúmina, membranas cerámicas o poliméricas, extruidos cerámicos, metálicos o poliméricos.

18. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la eliminación de contaminantes en agua.
- 5 19. Uso según la reivindicación 18, donde los contaminantes se seleccionan de entre nitrato, nitrito, compuestos halogenados, metales pesados y peróxidos.
20. Uso según la reivindicación 19, donde el contaminante es nitrato.
- 10 21. Uso según la reivindicación 19, donde los compuestos halogenados se seleccionan de entre perclorato, clorato y clorito.
22. Uso según las reivindicaciones 18 a 21 donde la depuración de aguas contaminadas se realiza mediante la eliminación de los contaminantes mediante reacciones de reducción catalítica, hidrodeshalogenación o ambas simultáneamente.
- 15 23. Procedimiento de depuración de aguas contaminadas que comprende la puesta en contacto del catalizador descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 con la corriente de agua a tratar.
- 20 24. Procedimiento según la reivindicación 23 donde el catalizador se encuentra en un reactor seleccionado de entre reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluidizado, reactor de membrana catalítica y reactor monolítico.
- 25 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25 donde la depuración del agua contaminada consiste en la eliminación de los contaminantes mediante reacciones de reducción catalítica, hidrodeshalogenación o ambas simultáneamente.
- 30 26. Procedimiento según la reivindicación 25 donde la reducción catalítica comprende la saturación del agua a tratar con un agente reductor antes o después de la puesta en contacto del catalizador con la corriente de agua a tratar.
- 35 27. Procedimiento según la reivindicación 26 donde el agente reductor es hidrógeno gas.
28. Procedimiento según la reivindicación 26 donde el agente reductor es ácido fórmico o hidrazina.

29. Procedimiento según las reivindicaciones 26 a 28 donde la temperatura de reacción es de entre 5 °C y 90 °C, la presión del gas es de entre 1 bar y 10 bar y el pH del medio es de entre 3 y 7.
- 5
30. Procedimiento según la reivindicación 29 donde el pH del medio es de entre 4,5 y 6.
31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 30, donde los contaminantes se seleccionan de entre nitrato, nitrito, compuestos halogenados, metales pesados y peróxidos.
- 10
32. Procedimiento según la reivindicación 31 donde el contaminante es nitrato.
33. Procedimiento según la reivindicación 31 donde los compuestos halogenados se seleccionan de entre perclorato, clorato y clorito.
- 15
34. Procedimiento según la reivindicación 32 donde la eliminación de nitrato se lleva a cabo mediante reducción catalítica donde la cantidad de hidrógeno se limita a presiones parciales inferiores a 0,05 o concentraciones de hidrógeno disuelto inferiores a 0,2 mg/l y la temperatura de reacción es de entre 5 °C a 25 °C.
- 20

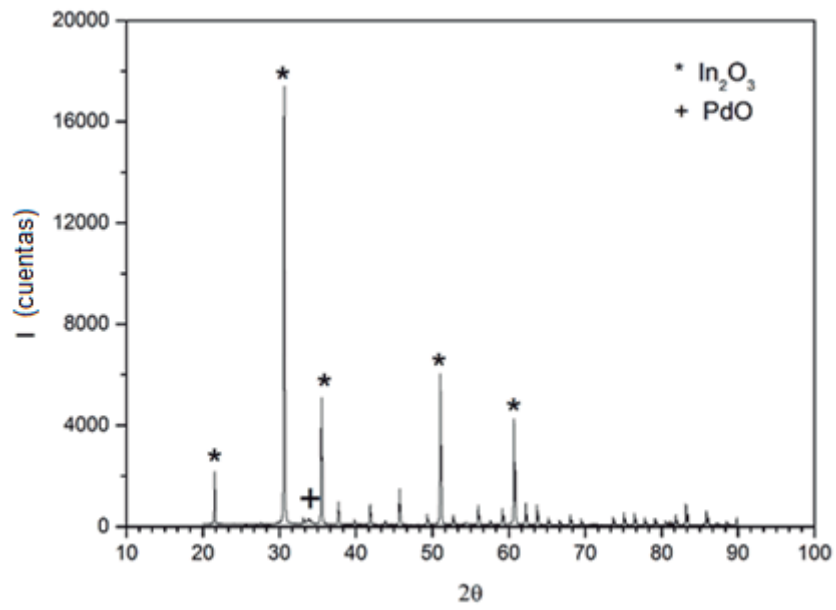


FIG. 1

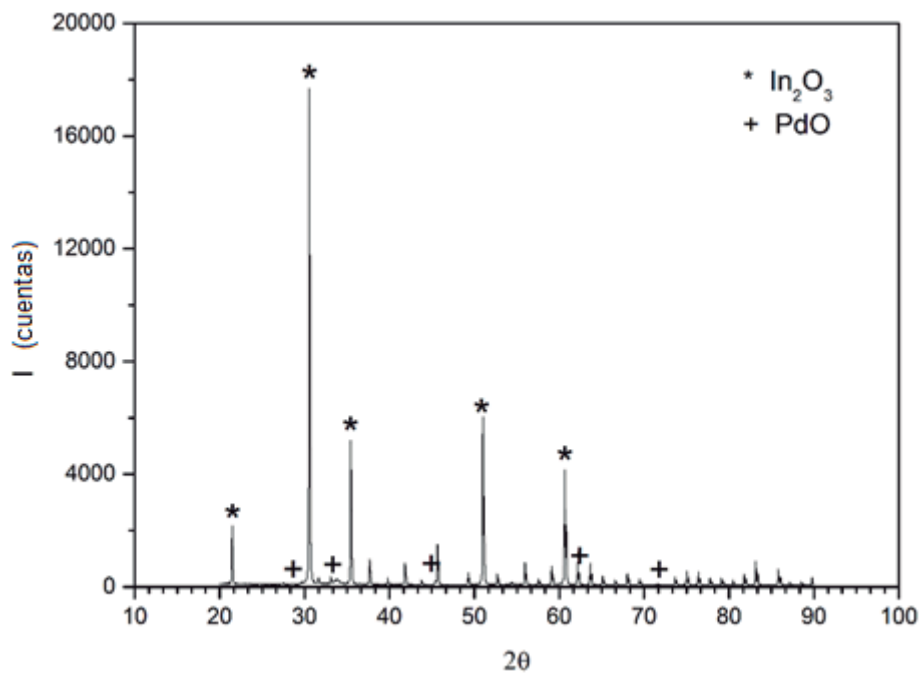


FIG. 2

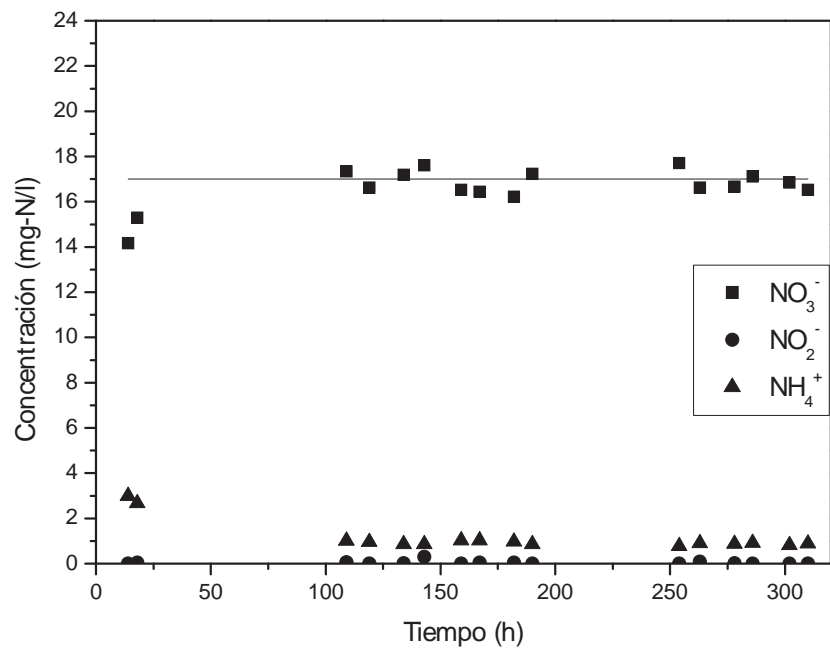


FIG. 3

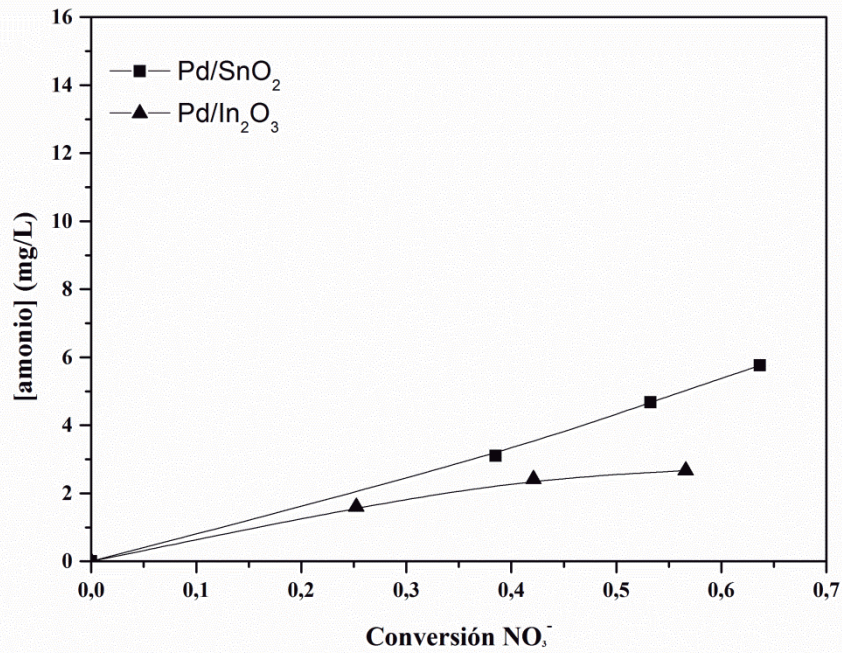


FIG. 4

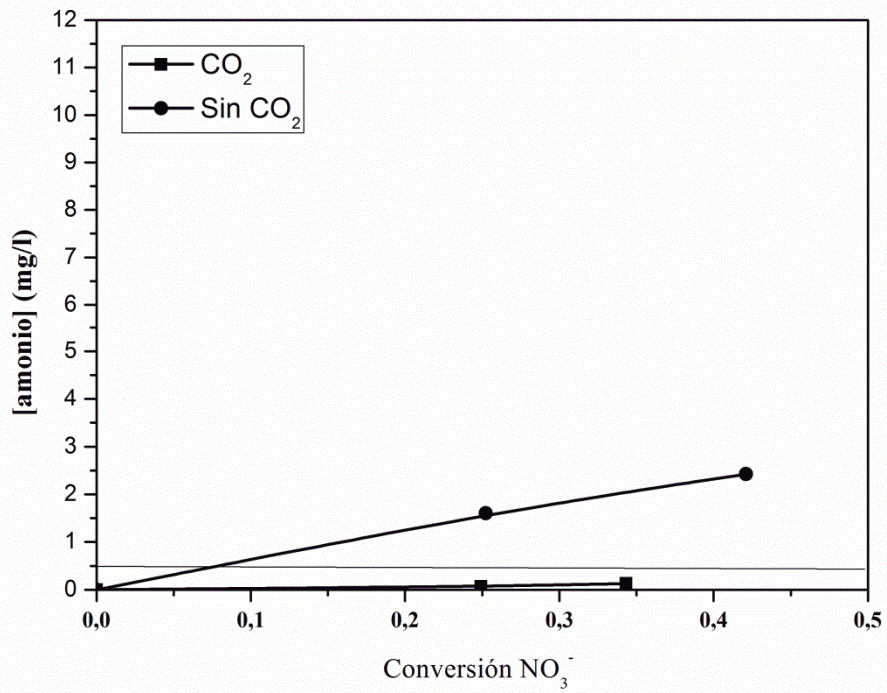


FIG. 5

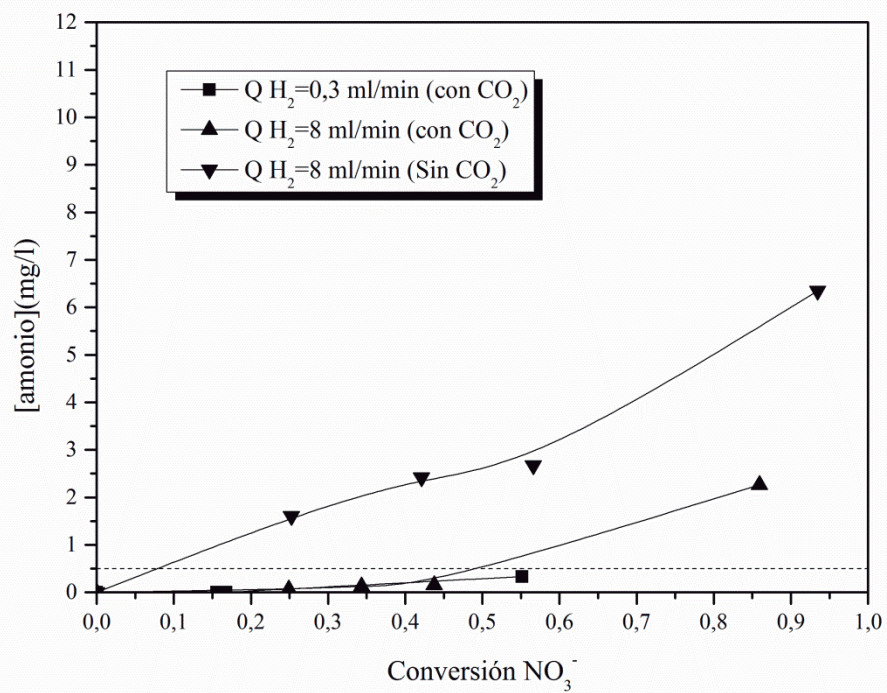


FIG. 6

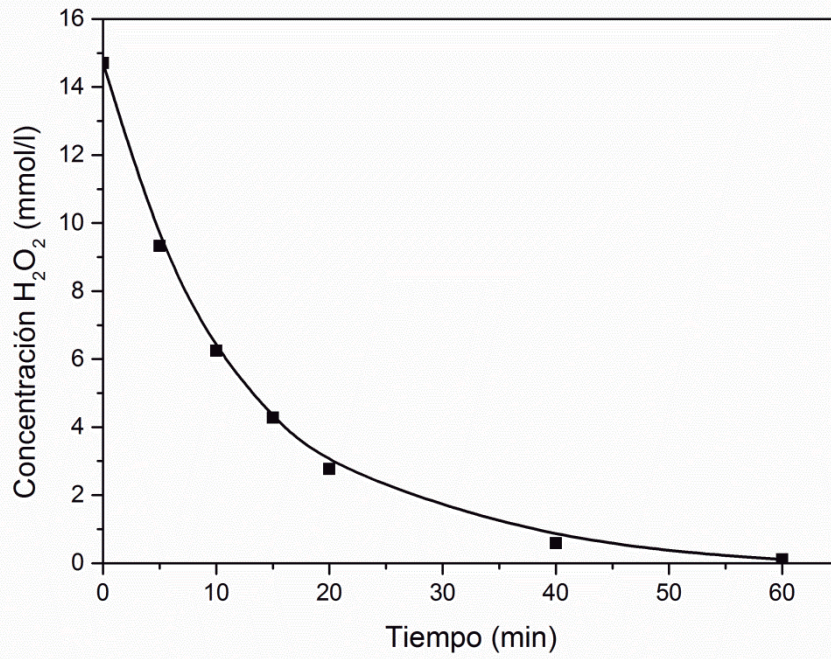


FIG. 7

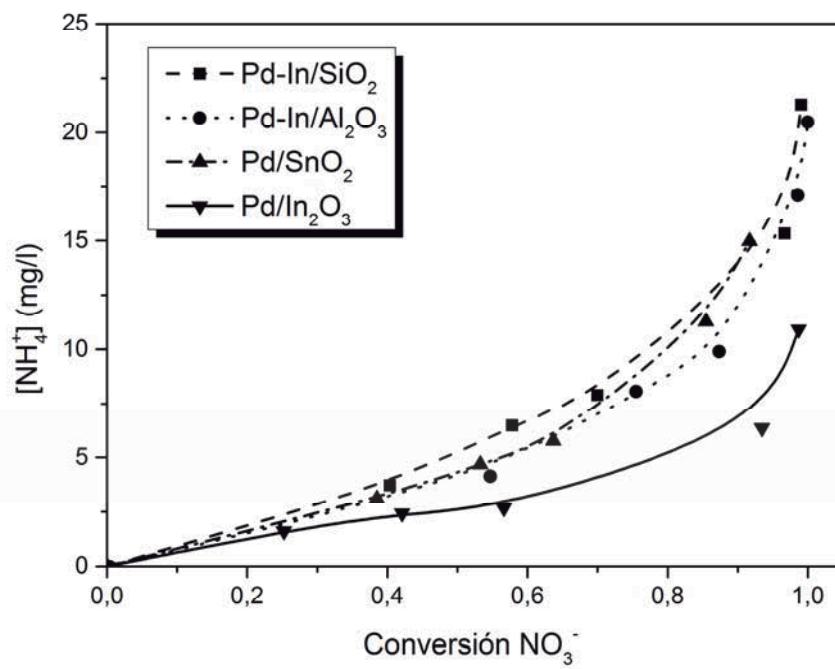


FIG. 8

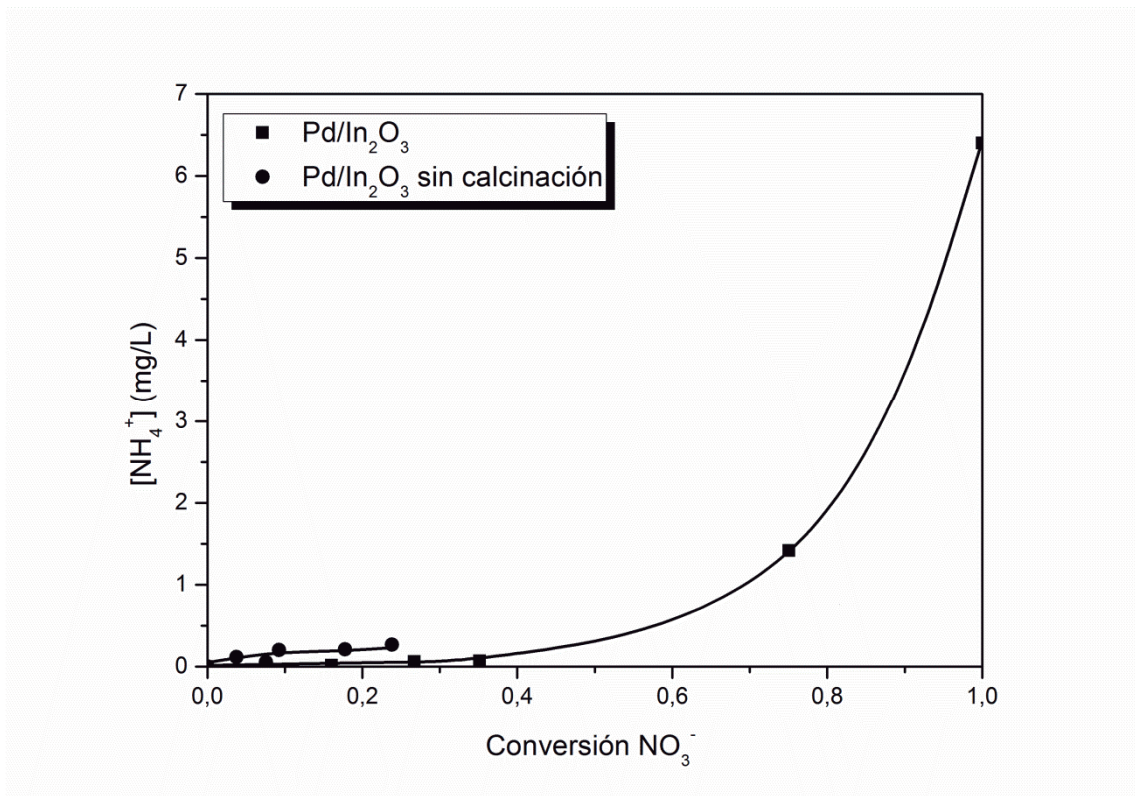


FIG. 9

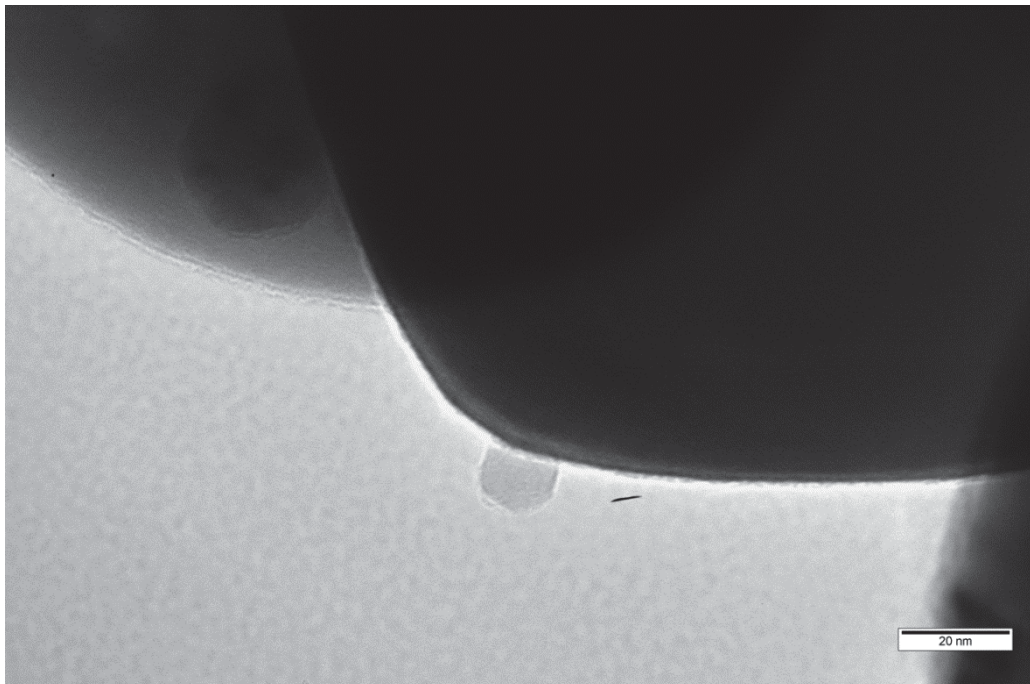


FIG. 10

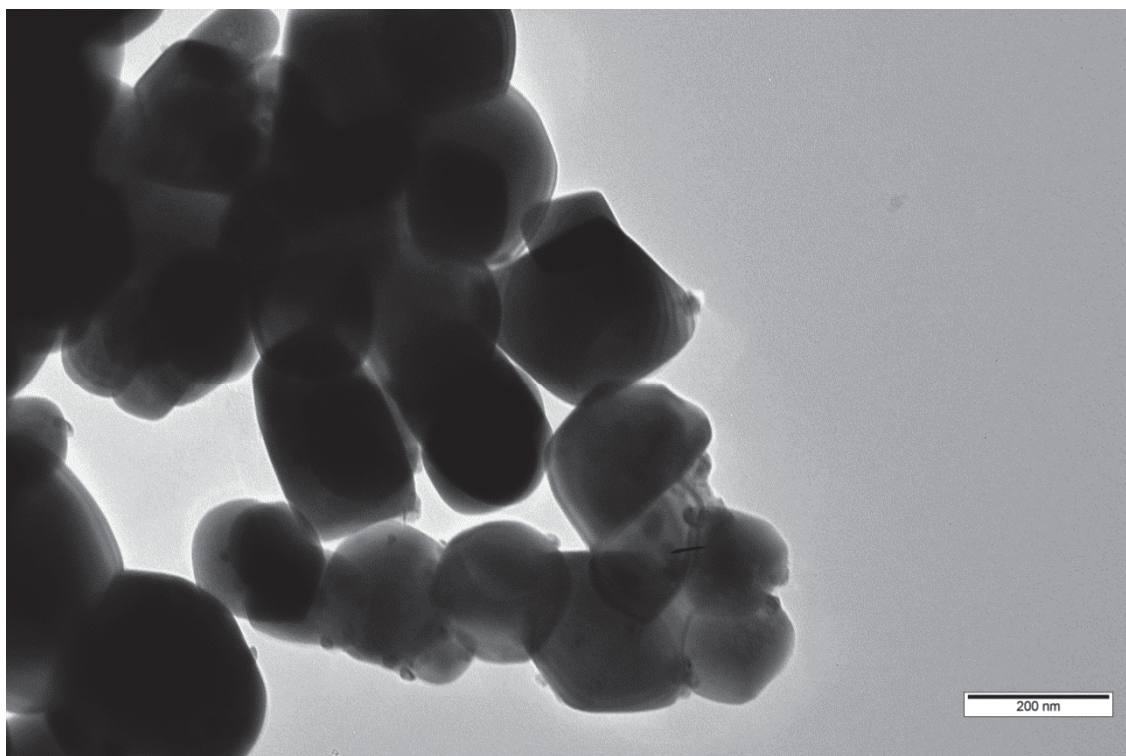


FIG. 11