

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 454**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2007 PCT/GB2007/000612**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007 WO07099293**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2007 E 07705244 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 1988995**

54 Título: **Método para la preparación de un catalizador fibroso**

30 Prioridad:

28.02.2006 GB 0603986

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

20.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUDDERSMAN, KATHERINE y
ISCHTCHENKO, VERA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 682 454 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de un catalizador fibroso

5 La presente invención se refiere a métodos novedosos para la preparación de catalizadores fibrosos. Los procesos realizados en muchas industrias, tales como las industrias químicas, farmacéuticas, petroquímicas, de fotoprocésamiento, de la pasta, del cuero, agroquímicas, de fabricación de mobiliario y textil, producen corrientes de residuos que contienen compuestos no deseados, por ejemplo, que pueden ser nocivos para el medio ambiente. Por ejemplo, las corrientes de residuos que se producen en la industria textil (por ejemplo, en los procesos de tinción y acabado) y que se producen en las industrias de la pasta y el cuero pueden contener compuestos no deseados, tales como sulfuros, tintes, fenoles, nonilfenoles y otros compuestos orgánicos. Las corrientes de residuos que se producen en la industria de fotoprocésamiento pueden contener compuestos no deseados, tales como aminas, aminofenoles, fenilendiaminas, trietanolamina, ácido etilendiaminotetraacético y otros compuestos orgánicos. Resulta ventajoso el tratamiento de estas corrientes de residuos para retirar sustancialmente los compuestos no deseados antes del posterior tratamiento y/o evacuación o uso.

Los compuestos orgánicos no deseados, tales como aquellos analizados anteriormente, pueden retirarse sustancialmente de las corrientes de residuos mediante descomposición oxidativa. Esto convierte el/los compuesto/s orgánico/s no deseado/s en derivados de estos compuestos, que después pueden evacuarse más fácilmente o, en caso de que sea adecuado, aislarse y recogerse para su uso en otros lugares.

La descomposición oxidativa de un compuesto orgánico puede realizarse mediante la 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 Fenton" (véase, por ejemplo, *Advanced Inorganic Chemistry*, Cotton, Wilkinson, Murrillo y Bochmann, John Wiley and Sons, 1999, 6ª edición, páginas 458 y 459). Cualquier catión de metal de transición que pueda experimentar fácilmente una reacción de óxido-reducción a otro estado de oxidación puede intervenir en la reacción de la química de Fenton. Por ejemplo, cuando el metal de transición es hierro, el catión de hierro Fe^{2+} puede reaccionar con peróxido de hidrógeno y oxidarse para formar el catión de Fe^{3+} , así como un anión de hidróxido y un radical hidroxilo. A continuación, el radical hidroxilo puede actuar como agente oxidante, por ejemplo, para oxidar un compuesto orgánico. Los cationes de metales no de transición no pueden intervenir en la reacción de la química de Fenton debido a que estos tienen únicamente un estado de oxidación.

La fuente de cationes de metal de transición para su uso en tal reacción de descomposición oxidativa puede encontrarse en la forma de un catalizador homogéneo. El catalizador homogéneo comprende, típicamente, un complejo o sal de metal de transición. Sin embargo, el uso de un catalizador homogéneo para el tratamiento de las corrientes de residuos tiene algunas desventajas. Por ejemplo, el catalizador homogéneo no puede regenerarse ni reciclarse para un uso adicional. Adicionalmente, el catalizador homogéneo introduce el/los metal/es de transición en las corrientes de residuos. Esto no es deseable debido a que los metales de transición, típicamente, son tóxicos y potencialmente nocivos para el medio ambiente. Por tanto, el/los metal/es de transición deben retirarse de la corriente de residuos sometida a tratamiento antes del posterior procesamiento o evacuación, que es costoso, lento y difícil de realizar.

Se sugirió que estos problemas podrían superarse mediante el uso de un catalizador heterogéneo en lugar de un catalizador homogéneo. Cuando se usa un catalizador heterogéneo, se liberan únicamente cantidades de metal insignificantes en la corriente de residuos y el catalizador puede regenerarse o reciclarse para su uso adicional. Sin embargo, las reacciones que implican catalizadores heterogéneos, a menudo, son lentos y difíciles de regular. Esto se debe a que los catalizadores heterogéneos existen, típicamente, en una forma granulada, que forma un lecho empaquetado o capa del catalizador. Esto hace que sea difícil el paso de una corriente de residuos a través del catalizador y limita el acceso a los sitios activos del catalizador.

Después, se sugirió el uso de catalizadores fibrosos para superar las desventajas asociadas a los catalizadores heterogéneos. Los catalizadores fibrosos son catalizadores compuestos de fibras de polímero a las que se unen sitios o centros catalíticamente activos. Los catalizadores fibrosos tienen un área superficial exterior aumentada en comparación con los catalizadores heterogéneos granulados, que mejora el acceso de las sustancias reactivas a los sitios activos de catalizador y mejora la actividad catalítica. La estructura más accesible de los catalizadores fibrosos también hace que sea más fácil el paso de una corriente de residuos a través del catalizador. Además, los catalizadores fibrosos son resistentes y pueden prepararse en formas tejidas y no tejidas adecuadas para instalarse en diferentes dispositivos. Los catalizadores fibrosos también son caros de preparar, pueden regenerarse y reciclarse para su uso adicional y son fáciles de evacuar.

El documento GB-A-1.436.245 desvela catalizadores fibrosos para la oxidación de monóxido de carbono y procesos para la preparación de 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. El documento GB-A-1.436.245 enseña que los catalizadores que describe pueden prepararse mediante la aplicación del metal o compuesto de metal a fibras infusibles y carbonizables preformadas, sometiendo las fibras a un tratamiento de carbonización para convertirlas en fibras de carbono y, después, activando las fibras de carbono. Las fibras

infusibles y carbonizables pueden ser fibras artificiales o de origen natural, por ejemplo, las fibras artificiales pueden ser fibras de poliacrilonitrilo.

5 El documento RU-A-2118908 desvela un catalizador masivo fibroso textil preparado en la forma de un tejido que incluye una capa portadora preparada a partir de filamentos individuales y hebras complejas que contienen iones modificados de filamentos de poliacrilonitrilo que incluyen uno o más iones de metal de valencia variable.

10 El documento GB-A-2.346.569 desvela métodos para la producción de un catalizador fibroso. Un método comprende las etapas de someter a tratamiento un tejido tricotado que consiste en un filamento inerte y hebras complejas de poliacrilonitrilo (en lo sucesivo en el presente documento denominado "PAN") con una solución alcalina caliente de clorhidrato de hidrazina y, después, con una solución acuosa de sal de metal de transición. Tal como apreciaría el experto en la materia, la referencia a "hebras complejas" significa que un número de hebras están trenzadas unas con otras, es decir, no son un monofilamento. Otro método comprende las etapas de someter a tratamiento un tejido que comprende hebras de PAN con una solución alcalina de una sal de hidrazina, una sal de hidroxilamina y nitrito de sodio y, después, con una solución que contiene al menos una sal de metal de transición. El documento GB-A-2.346.569 sugiere que resulta posible que otras sales de metal, tales como las sales de calcio y magnesio, puedan usarse en lugar de las sales de metal de transición. Sin embargo, no existe ninguna divulgación en el documento GB-A-2.346.569 de un método de producción de un catalizador fibroso que use tanto una sal de un metal de transición como una sal de un metal no de transición.

20 El documento RU-2266304 desvela catalizadores para el tratamiento de agua residual y gas de emisión. Los catalizadores se preparan mediante el tratamiento de un tejido tricotado que consiste en monohebras de poliacrilonitrilo y hebras complejas con una solución modificadora de una sal de hidrazina que contiene cloro y una sal de hidroxilamina que contiene cloro y, después, con sales de metales de transición.

25 V. V. Ischtchenko et al., *Applied Catalysis A: General* 242 (2003), 123-127 desvela la producción de un catalizador fibroso de PAN modificado y su optimización hacia la descomposición de peróxido de hidrógeno.

30 R. F. Vitkovskaya et al., *Fibre Chemistry*, 35(3) (2003), 202-207 desvela un catalizador de fibras a partir de fibras de poliacrilonitrilo modificadas.

35 Aunque los catalizadores fibrosos del tipo desvelado en los documentos de la técnica anterior son eficaces en el tratamiento de las corrientes de residuos, sigue existiendo la necesidad de catalizadores fibrosos mejorados que sean más eficaces en la retirada de los compuestos no deseados de una gama de corrientes residuales y que tengan vidas útiles prolongadas.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente de residuos que contiene el/los compuesto/s no deseado/s, comprendiendo el método las etapas de:

- 45 (i) someter a tratamiento un tejido que comprende fibras de PAN con una sal de hidrazina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) someter a tratamiento el tejido modificado con una base; y
- 50 (iii) someter a tratamiento el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal de un catión de metal de transición de cualquiera de los metales siguientes desglosados en la tabla periódica de los elementos: de escandio (Sc) a cobre (Cu), de itrio (Y) a plata (Ag), de hafnio (Hf) a oro (Au), y una sal de un catión de metal no de transición, en la que el catión de metal no de transición se selecciona entre los Grupos 1, 2, 12, 13, 14 y 15 de la tabla periódica de los elementos, caracterizada por que: la relación en peso entre la sal del catión de metal de transición y la sal del catión de metal no de transición en la solución acuosa se encuentra en el intervalo de 1:2 a 1:6.

55 Los catalizadores fibrosos preparados mediante el método de acuerdo con la presente invención proporcionan ventajas muy reales en uso, en comparación con los catalizadores de la técnica anterior. Por ejemplo, los catalizadores proporcionan, sorprendentemente, una mejora espectacular en la duración de la actividad catalítica. En otras palabras, los catalizadores fibrosos preparados mediante el método de la presente invención tienen una actividad catalítica aumentada y funcionan durante un período de tiempo más largo que los catalizadores de la técnica anterior.

60 Adicionalmente, los catalizadores fibrosos preparados mediante el método de la presente invención son adecuados para el tratamiento de una amplia diversidad de corrientes de residuos que comprenden prácticamente cualquier compuesto orgánico no deseado. Por ejemplo, estos pueden usarse para el tratamiento de las corrientes de residuos que se originan a partir de las industrias químicas, farmacéuticas, petroquímicas, de textil, de la pasta, del cuero, agroquímicas, de fabricación de mobiliario y de fotoprocesamiento, por ejemplo, que comprenden prácticamente cualquier compuesto orgánico no deseado. En particular, los catalizadores fibrosos pueden usarse para el

65 tratamiento de las corrientes de residuos que contienen uno o más tintes, por ejemplo, las corrientes de residuos que contienen uno o más tintes y que se originan a partir de las industrias textiles o químicas.

Para disipar cualquier duda, por el término "catalizador fibroso" se entiende un catalizador que comprende fibras de polímero a las que se unen sitios o centros catalíticamente activos. Mediante el término "fibras" se incluye tanto un monofilamento individual como un filamento complejo que está constituido por más de un monofilamento.

5 Las referencias al tratamiento de una corriente de residuos están destinadas a hacer referencia a la conversión de un compuesto de "residuo" no deseado y potencialmente nocivo contenido en la corriente de residuos en un derivado nuevo que, típicamente, es, al menos, menos nocivo y/o más fácil de evacuar. En algunos casos, el derivado nuevo formado puede ser útil en otro proceso y/o aplicación y puede aislarse y/o recogerse para un uso adicional. Cuando este no es el caso, el derivado nuevo que se forma, típicamente, se recogerá y/o evacuará de cualquier manera adecuada.

10 Típicamente, los catalizadores fibrosos preparados mediante el método de la presente invención no convierten el 100 % del compuesto de "residuo" en el derivado nuevo. Tal como apreciaría el experto en la materia, el porcentaje de conversión dependerá de varios factores, incluyendo el catalizador fibroso particular seleccionado y la composición de la corriente de residuos que se someta a tratamiento. Se espera que los catalizadores fibrosos preparados mediante el método de la presente invención conviertan, en general, de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 100 % en peso del compuesto de "residuo" en el derivado nuevo.

15 En la Etapa (i) del método de la presente invención, el tejido está "modificado". Esta modificación es un resultado de varias reacciones que se producen entre los grupos nitrilo de las fibras de PAN y los reactivos usados en la Etapa (i). Por ejemplo, se cree que los grupos nitrilo de las fibras de PAN se convierten en grupos funcionales que son capaces de formar complejos al menos con los cationes de metales de transición.

20 Se cree que algunos de los grupos nitrilo de las fibras PAN reaccionan con la sal de hidrazina para producir grupos amino y amido y que algunos de los grupos nitrilo se hidrolizan para producir grupos carboxilo. Por tanto, se forma un material de intercambio iónico amido-amino-carboxilo reticulado que es capaz de absorber cationes de metales de transición para formar complejos al menos con los cationes de metales de transición, complejos que actúan como sitios catalíticos activos.

25 Adicionalmente, se cree que algunos de los grupos nitrilo de las fibras de PAN reaccionan con la sal de hidroxilamina para producir grupos amidoxima, grupos amidoxima que después se hidrolizan para formar productos que tienen una estructura compleja que incluye grupos ácido de hidroxilamina y carboxilo, así como glutarimina y otros grupos cíclicos. Esto da como resultado un gran aumento en la resistencia de la fijación de los cationes de metales de transición en las fibras de PAN.

30 Tal como apreciaría el experto en la materia, puede usarse cualquier sal de hidrazina adecuada en la Etapa (i) del método de la presente invención. Por ejemplo, las sales de hidrazina adecuadas incluyen diclorhidrato de hidrazina, monoclorhidrato de hidrazina, monobromhidrato de hidrazina, acetato de hidrazina y sulfato de hidrazina y mezclas de los mismos (particularmente, diclorhidrato de hidrazina). Tal como apreciaría el experto en la materia, pueden usarse una o más sales de hidrazina en la Etapa (i), según sea adecuado.

35 Tal como apreciaría el experto en la materia, puede usarse cualquier sal de hidroxilamina adecuada en la Etapa (i) del método de la presente invención. Por ejemplo, las sales de hidroxilamina adecuadas incluyen clorhidrato de hidroxilamina, sulfato de hidroxilamina y fosfato de hidroxilamina y mezclas de los mismos. Tal como apreciaría el experto en la materia, pueden usarse una o más sales de hidroxilamina en la Etapa (i), según sea adecuado.

40 En la Etapa (i) del método de la presente invención, el tejido que comprende fibras de PAN se somete a tratamiento, típicamente, con una solución de una sal de hidrazina y una sal de hidroxilamina en un disolvente adecuado y en presencia de una base adecuada. Típicamente, se usa una solución acuosa. La concentración de la sal de hidrazina usada en la Etapa (i) puede encontrarse en el intervalo de 10 a 50 g/l, particularmente en el intervalo de 20 a 40 g/l, más particularmente de aproximadamente 30 g/l. La concentración de la sal de hidroxilamina usada en la Etapa (i) puede encontrarse en el intervalo de 14 a 70 g/l, particularmente en el intervalo de 30 a 55 g/l, más particularmente de aproximadamente 42 g/l.

45 Puede usarse cualquier base adecuada en la Etapa (i) del método de la presente invención. Por ejemplo, una base adecuada puede seleccionarse entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio (particularmente, hidróxido de sodio). La base se usa en la Etapa (i) para mantener un pH adecuado, es decir, al que se puede producir una 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 9 a 11 y más particularmente un pH de aproximadamente 9,5.

50 La Etapa (i) puede realizarse, de manera conveniente, a una temperatura mayor de 80 °C, particularmente a una temperatura en el intervalo de 95 a 180 °C, más particularmente a una temperatura en el intervalo de 100 a 105 °C, por ejemplo, a una temperatura de 101 a 102 °C.

55 La reacción de la Etapa (i) puede controlarse mediante cualquier medio adecuado, tal como, mediante espectroscopía de infrarrojos. Por ejemplo, la reducción en la intensidad de o la desaparición del pico de nitrilo

pueden controlarse mediante espectroscopía de infrarrojos. Típicamente, al menos el 60 % de las fibras de PAN se modifican después de la reacción durante aproximadamente dos horas en las condiciones de reacción analizadas anteriormente para la Etapa (i).

5 En la Etapa (ii) del método de la presente invención, el tejido modificado producido en la Etapa (i) se somete a tratamiento con una base adicional antes de realizar la Etapa (iii). Se cree que la Etapa (ii) convierte aquellos grupos nitrilo que quedan después de la Etapa (i) en grupos carboxilo, grupos carboxilo que son capaces de absorber los cationes de metales de transición para formar complejos con los cationes de metales de transición. En otras palabras, el tejido se modifica adicionalmente en la Etapa (ii). Por tanto, las referencias en el presente documento a "tejido modificado" están destinadas a hacer referencia a un tejido que comprende fibras de PAN modificadas, es decir, en el que las fibras de PAN se han sometido a las Etapas (i) y/o (ii) del método de la presente invención.

10 Tal como apreciaría el experto en la materia, puede usarse cualquier base adecuada en la Etapa (ii). Por ejemplo, una base adecuada puede seleccionarse entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio (tal como una solución de hidróxido de sodio con una concentración en el intervalo de 50 a 100 g/l).

15 Puede usarse la misma base o una diferente en las Etapas (i) y (ii) del método de la presente invención. La base puede usarse en la forma de una solución, por ejemplo, una solución acuosa.

20 La base se usa en la Etapa (ii) para mantener un pH adecuado, es decir, al que puede producirse una modificación adicional del tejido. Un pH adecuado es, por ejemplo, un pH en el intervalo de 6,5 a 11, particularmente un pH de aproximadamente 9,5. Los tiempos de tratamiento adecuados para la Etapa (ii) pueden encontrarse en el intervalo de 30 segundos a 15 minutos, particularmente en el intervalo de 30 segundos a 1 minuto.

25 La Etapa (ii) puede realizarse, de manera conveniente, a una temperatura mayor de 80 °C, particularmente a una temperatura en el intervalo de 95 a 180 °C, más particularmente a una temperatura en el intervalo de 100 a 105 °C, por ejemplo, a una temperatura de 101 a 102 °C.

30 En la Etapa (iii) del método de la presente invención, el tejido modificado producido en la Etapa (ii) se somete a tratamiento con una solución acuosa para proporcionar el catalizador fibroso. La solución acuosa, típicamente, es una solución acuosa de sal de metal. La solución acuosa comprende una sal de un catión de metal de transición y una sal de un catión de metal no de transición, en la que el catión de metal no de transición se selecciona entre los metales de Grupo principal.

35 Tal como apreciaría el experto en la materia, la solución acuosa puede, en un aspecto, comprender únicamente una sal de un catión de metal de transición. Sin embargo, en otro aspecto, la solución acuosa puede comprender más de una sal de un catión de metal de transición. En otras palabras, la solución acuosa de sal de metal puede comprender una mezcla de sales de metales de transición. De manera similar, la solución acuosa puede comprender únicamente una sal de un catión de metal no de transición o puede comprender una mezcla de sales de metales no de transición.

40 Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que el catión de metal de transición forma un complejo con grupos funcionales adecuados en el tejido modificado, es decir, que comprende las fibras de PAN modificadas analizadas anteriormente. El método de la presente invención, por lo tanto, proporciona un catalizador fibroso que comprende al menos un catión de metal de transición fijado a las fibras de PAN.

45 Para disipar cualquier duda, por la expresión "metal de transición" se entiende aquellos elementos que han rellenado parcialmente las cubiertas como elementos y/o en compuestos. Por tanto, se hace referencia a los metales desglosados en la tabla periódica de los elementos (de acuerdo con la nomenclatura IUPAC establecida) de escandio (Sc) a cobre (Cu), de itrio (Y) a plata (Ag) y de hafnio (Hf) a oro (Au).

50 Tal como apreciaría el experto en la materia, el/los catión/cationes de metal/es de transición particular/es usado/s depende de la composición de la corriente de residuos que se someta a tratamiento y de las condiciones de tratamiento aplicadas.

55 En un aspecto de la invención, el catión de metal de transición se selecciona entre un catión de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre y mezclas de los mismos. En otro aspecto de la invención, el catión de metal de transición se selecciona entre un catión de titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre (particularmente, un catión de cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre) y mezclas de los mismos. En otro aspecto más de la invención, el catión de metal de transición se selecciona entre un catión de hierro (por ejemplo, Fe^{2+} o Fe^{3+}) y de cobre (por ejemplo, Cu^{2+}) y mezclas de los mismos. En otro aspecto más, el catión de metal de transición es un catión de hierro (por ejemplo, Fe^{2+} o Fe^{3+} , especialmente, Fe^{3+}). Se refiere el uso de un catión de hierro debido a que el hierro no es tóxico y se evacúa fácilmente después de su uso.

65 Tal como apreciaría el experto en la materia, las sales del/de los catión/cationes de metal/es de transición puede/n comprender cualquier anión adecuado. Los aniones adecuados incluyen, por ejemplo, cloruros, yoduros, bromuros,

fluoruros, sulfatos, carboxilatos, tiosulfatos, tiocianatos, percloratos, nitratos y nitritos, particularmente cloruros, sulfatos, nitratos y nitritos, más particularmente cloruros y sulfatos, incluso más particularmente cloruros. Por tanto, los ejemplos de sales de metales de transición adecuadas incluyen $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5 Para disipar cualquier duda, por la expresión "metales de Grupo principal" se entiende los metales que pertenecen a los Grupos 1, 2, 12, 13, 14 y 15 expuestos en la tabla periódica de los elementos (de acuerdo con la nomenclatura IUPAC establecida), es decir, litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), zinc (Zn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), aluminio (Al), galio (Ga), indio (In), talio (Tl), estaño (Sn), plomo (Pb), antimonio (Sb) y bismuto (Bi).

10 En un aspecto de la invención, el catión de metal no de transición se selecciona entre un catión de litio (Li^+), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}) y zinc (Zn^{2+}) y mezclas de los mismos.

15 Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que los cationes de metales no de transición actúan como facilitadores para fijar o complejar los cationes de metales de transición a las fibras de PAN modificadas. Típicamente, no se cree que los cationes de metales no de transición se fijen a las fibras de PAN modificadas o intervengan directamente en la/s reacción/reacciones que someten a tratamiento la corriente de residuos. Sin embargo, en algunos casos, el/los catión/cationes de metal/es no de transición pueden fijarse o complejarse a las fibras de PAN modificadas. Por ejemplo, cuando el catión de metal no de transición es un catión de zinc, se cree que
20 el catión de zinc puede fijarse o complejarse a las fibras de PAN modificadas.

Tal como apreciaría el experto en la materia, las sales del/de los catión/cationes de metal/es no de transición puede/n comprender cualquier anión adecuado. Los aniones adecuados incluyen, por ejemplo, cloruros, yoduros, bromuros, fluoruros, sulfatos, carboxilatos, tiosulfatos, tiocianatos, percloratos, nitratos y nitritos, particularmente
25 cloruros, sulfatos, nitratos y nitritos, más particularmente nitratos y sulfatos. Por tanto, los ejemplos de sales de metales no de transición incluyen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La concentración total de los cationes de metales en la solución acuosa puede encontrarse en el intervalo de
30 0,5 g/100 ml a 10 g/100 ml.

En la solución acuosa, la relación en peso de la sal de metal de transición respecto a la sal de metal no de transición se encuentra en el intervalo de 1:2 a 1:6, particularmente en el intervalo de 1:3 a 1:6.

La Etapa (iii) puede realizarse, de manera conveniente, a temperatura ambiente, es decir, una temperatura en el
35 intervalo de 10 a 30 °C, particularmente en el intervalo de 20 a 30 °C, por ejemplo, de aproximadamente 25 °C.

La reacción de la Etapa (iii) puede controlarse mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo, mediante espectroscopía de absorción atómica. Por ejemplo, la captación de cationes de metales de transición mediante las
40 fibras de PAM modificadas puede controlarse mediante espectroscopía de absorción atómica. Típicamente, la reacción de la Etapa (iii) se completa después de aproximadamente tres horas en las condiciones de reacción analizadas anteriormente para la Etapa (iii).

Típicamente, el tejido se lava entre cada una de las Etapas (i) a (iii) del método de la presente invención. Por
45 ejemplo, el tejido puede lavarse con agua, por ejemplo, con agua destilada. La etapa de lavado retira sustancialmente los reactivos residuales presentes de la/s etapa/s de reacción anterior/es.

Típicamente, después de la Etapa (iii), el catalizador fibroso se seca antes de su uso. El catalizador puede secarse usando cualquier medio convencional, por ejemplo, a temperaturas de hasta 105 °C.

50 Puede usarse cualquier tejido que comprenda fibras de PAN en la presente invención. En un aspecto de la invención, el tejido que comprende fibras de PAN es un tejido tricotado, tal como una malla tricotada fibrosa. Por tanto, en este aspecto, las fibras de PAN deben ser capaces de tricotarse.

El tejido tricotado puede prepararse mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, el
55 tejido puede tricotarse usando un equipo convencional que use el método de tricotado "polufang" (estructura semicárdigan), método que es identificable mediante la Norma Británica 5441:1998 sería bien conocido por un experto en la materia.

Las fibras de PAN pueden ser fibras de PAN complejas y pueden prepararse mediante cualquier método adecuado conocido por un experto en la materia. Por ejemplo, las fibras de PAN pueden prepararse de acuerdo con la Norma
60 Rusa 6-0602-80.

El tejido puede comprender una o más monofibras inertes, además de las fibras de PAN. Las monofibras inertes deberían ser, preferentemente, capaces de tricotarse y actuar como soporte para las fibras de PAN para
65 proporcionar un catalizador fibroso que es autosoportante. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, no se cree que

las monofibras inertes intervengan directamente en la/s reacción/reacciones que someten a tratamiento la corriente de residuos.

5 Las monofibras inertes pueden ser cualquier fibra adecuada conocida por un experto en la materia. Por ejemplo, las monofibras inertes incluyen fibras de polipropileno (tales como fibras de polipropileno preparadas de acuerdo con la Norma Rusa 6-06-537-87).

10 Cuando el tejido tricotado comprende una o más monofibras inertes, puede usarse cualquier relación en peso adecuada de fibras de PAN respecto a monofibras inertes. Se prefiere que el tejido tricotado comprenda una proporción superior de fibras de PAN que de monofibras inertes. Esto se debe a que no se cree que las monofibras inertes intervengan directamente en la/s reacción/reacciones que someten a tratamiento la corriente de residuos. Por ejemplo, el tejido tricotado puede comprender las fibras de PAN y las monofibras inertes en una relación en peso en el intervalo de 90:10 a 10:90, particularmente de 75:25 a 25:75 y más particularmente de 60:40 a 40:60. En el presente documento, se describe un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente de residuos, comprendiendo el catalizador fibroso:

- (i) un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo (PAN);
- (ii) un catión de metal de transición fijado a las fibras de PAN; y
- (iii) un catión de zinc fijado a las fibras de PAN.

20 En este aspecto, el tejido, las fibras de PAN y el catión de metal de transición son tal como se han definido anteriormente en relación con el método de la presente invención. El catalizador fibroso puede prepararse usando cualquier método adecuado, por ejemplo, usando un método tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, en el que al menos uno de los cationes de metales no de transición es un catión de zinc.

25 Tal como se ha analizado anteriormente, se cree que el catión de metal de transición y el catión de zinc forman, cada uno, un complejo con grupos funcionales adecuados en las fibras de PAN. Por tanto, por el término "fijado/a" se entiende que los cationes se complejan a las fibras de PAN. Las fibras de PAN a las que se complejan los cationes son fibras de PAN modificadas, por ejemplo, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento. En el presente documento, se describe un sistema de catalizador para la provisión de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente de residuos, comprendiendo el sistema de catalizador:

- (i) fibras de poliacrilonitrilo;
- (ii) una sal de hidrazina;
- (iii) una sal de hidroxilamina;
- (iv) una base;
- (v) una sal de un catión de metal de transición; y
- (vi) una sal de un catión de metal no de transición, en el que el catión de metal no de transición se selecciona entre los metales de Grupo principal.

40 En este aspecto, las fibras de PAN, la sal de hidrazina, la sal de hidroxilamina, la base, la sal de un catión de metal de transición y la sal de un catión de metal no de transición son tal como se han definido anteriormente en relación con el método de la presente invención. La base se selecciona para proporcionar el pH deseado para cada etapa del método, según sea necesario.

45 El sistema de catalizador incluye aquellos componentes que se requieren para proporcionar un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente de residuos. Los catalizadores fibrosos pueden prepararse usando cualquier método adecuado, por ejemplo, usando un método tal como se ha definido anteriormente en el presente documento. En el presente documento, se describe el uso de un catalizador fibroso, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, en el tratamiento de una corriente de residuos. La corriente de residuos puede comprender uno o más compuestos orgánicos, tales como uno o más compuestos orgánicos seleccionados entre sulfuros, tioles, tintes, fenoles (incluyendo bisfenoles, nonilfenoles y aminofenoles), aminas, fenilendiaminas, trietanol amina, etilendiamina y ácido tetraacético (por ejemplo, uno o más compuestos orgánicos seleccionados entre sulfuros, tintes, fenoles, nonilfenoles, aminofenoles, aminas, fenilendiaminas, trietanol amina, etilendiamina y ácido tetraacético). El catalizador fibroso se usa, típicamente, en presencia de un oxidante. En el presente documento, se describe un método de tratamiento de una corriente de residuos, comprendiendo el método poner en contacto la corriente de residuos con un catalizador fibroso, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, en presencia de un oxidante. La corriente de residuos puede comprender uno o más compuestos orgánicos, tales como uno o más compuestos orgánicos seleccionados entre sulfuros, tioles, tintes, fenoles (incluyendo bisfenoles, nonilfenoles y aminofenoles), aminas, fenilendiaminas, trietanol amina, etilendiamina y ácido tetraacético (por ejemplo, uno o más compuestos orgánicos seleccionados entre sulfuros, tintes, fenoles, nonilfenoles, aminofenoles, aminas, fenilendiaminas, trietanol amina, etilendiamina y ácido tetraacético).

65 Puede usarse cualquier oxidante adecuado en el uso/método de la presente invención. Los oxidantes adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, oxígeno y ozono. Típicamente, resulta suficiente el contacto de la corriente de residuos con el catalizador fibroso en el aire, con el oxígeno en el aire que actúa como oxidante. El oxidante puede

administrarse usando cualquier medio adecuado. El medio particular de administración del oxidante dependerá de la corriente de residuos que se someta a tratamiento y las condiciones aplicadas. Por ejemplo, el oxidante puede administrarse mediante burbujeo de aire u oxígeno a través de la corriente de residuos.

5 El uso/método descrito en el presente documento puede realizarse en cualquier condición adecuada, tal como cualquier temperatura y pH adecuados. Tal como apreciaría el experto en la materia, las condiciones preferidas para un uso/método particular dependerán de varios factores, tales como la corriente de residuos particular que se someta a tratamiento y el catalizador fibroso usado. Típicamente, un pH preferido se encuentra en el intervalo de 2 a 12.

10 Típicamente, la corriente de residuos se encuentra en la forma de un fluido, que puede ser líquido o gaseoso. Preferentemente, la corriente de residuos se encuentra en la fase líquida. Por ejemplo, la corriente de residuos líquida puede ser acuosa o de base orgánica.

15 La corriente de residuos puede originarse a partir de cualquier proceso de industria relevante, por ejemplo, la corriente de residuos puede originarse a partir de la industria química, farmacéutica, petroquímica, agroquímica, textil, de la pasta, del cuero, de fabricación de mobiliario o de fotoprocésamiento, particularmente a partir de la industria textil o de fotoprocésamiento.

20 Los ejemplos de tintes que pueden someterse a tratamiento usando el catalizador fibroso preparado mediante el método de la presente invención incluyen tintes de antraquinona, tales como azul ácido 45 y rojo natural 4, y tintes de azo, tales como rojo cetácido 4G.

25 Los ejemplos de compuestos de fenol que pueden someterse a tratamiento usando el catalizador fibroso preparado mediante el método de la presente invención incluyen nonilfenol (por ejemplo, 4-nonilfenol), así como bisfenoles (por ejemplo, bisfenol A).

30 Los ejemplos de compuestos de sulfuro que pueden someterse a tratamiento usando el catalizador fibroso preparado mediante el método de la presente invención incluyen dialquilsulfuros (por ejemplo, dietilsulfuro).

Los ejemplos de compuestos de tiol que pueden someterse a tratamiento usando el catalizador fibroso preparado mediante el método de la presente invención incluyen alquiltioles (por ejemplo, butilmercaptano).

35 A continuación, se ilustrará la invención mediante los siguientes ejemplos no limitantes, en los que, a menos que se indique lo contrario:

- (a) las temperaturas se dan en grados Celsius (°C);
- (b) las operaciones se realizaron a temperatura ambiente o ambiental, que es una temperatura en el intervalo de 18 a 25 °C;
- (c) los símbolos químicos tienen sus significados habituales;
- (d) se usan las unidades y los símbolos del SI; y
- (e) los espectros ultravioleta/visible se registran en un espectrofotómetro UNICAM UV2-100.

Preparación del catalizador

45 El tejido se tricotó de la misma manera que se ha indicado en el documento GB-A-2.346.569.

La malla tricotada fibrosa que consistía en fibras complejas de poliacrilonitrilo (PAN) y monofibras inertes de polipropileno (PP) se modificó en un proceso de tres etapas.

50 En la primera etapa del tratamiento, se sumergieron 30 g de tejido en un autoclave que contenía 800 ml de una solución acuosa de 30 g/l de diclorhidrato de hidrazina, 42 g/l de monoclóridato 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, después, este se retiró y se lavó con agua destilada.

55 En la segunda etapa del tratamiento, el tejido se sometió a tratamiento durante 30 segundos con una solución de NaOH acuosa en ebullición que tenía una concentración de 50 g/l, seguido de un posterior lavado con agua destilada. La relación de la masa de solución y la masa de malla tricotada fue igual a 800 ml/30 g.

60 En la tercera etapa del tratamiento, el tejido (30 g) se sumergió en 1050 ml de una solución acuosa de sal de metal de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o una solución de sales de metales que contenía $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durante 19 horas. A continuación, el catalizador estaba listo para su uso después del lavado con agua destilada y el secado a temperatura ambiente.

65

Actividad catalítica

Los Ejemplos comparativos 1 a 6 y 9 a 11 y los Ejemplos 1, 4 a 6 y 8 a 13 se refieren a reacciones dinámicas, mientras que los Ejemplos 14 a 37 se refiere a reacciones estáticas.

En los Ejemplos comparativos 1 a 6 y 9 a 11 y los Ejemplos 1, 4 a 6 y 8 a 11, 13 y 37, la concentración de la solución de tinte tanto antes como después de la reacción de catálisis se determinó mediante espectroscopía UV/VIS, usando un espectrofotómetro Unicam UV2-100 a la longitud de onda máxima para cada tinte (Amáx de azul ácido 45 de 594 nm, Amáx de ácido carmínico de 495 nm y Amáx de ácido cetácido 2G de 532 nm). La calibración estuvo en el intervalo de 0,5 - 75 mg/l. Los volúmenes de muestra de 2 ml se retiraron y analizaron.

En el Ejemplo 12, la concentración de fenol tanto antes como después de la reacción de catálisis se determinó usando cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), usando una bomba de HPLC Waters 510 con un circuito de muestra de 20 µl y un detector de UV Waters 481 (Amáx de fenol de 270 nm). El eluyente (70 % de metanol y 30 % de agua bidestilada en volumen) se desgasificó mediante aspersion de helio y se hizo pasar a través de la columna a un caudal de 0,8 ml/min. Se usó una columna HYPERSIL C18 con el tamaño de 150*4,6 mm, 5 µm.

En los Ejemplos 14 a 28, la concentración de solución de nonilfenol y Bisfenol A tanto antes como después de la reacción de catálisis se determinó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), usando una bomba de HPLC Waters 510 con un circuito de muestra de 20 µl y un detector de UV Waters 481. En cuanto al Bisfenol A, el eluyente (60 % de metanol y 40 % de agua bidestilada en volumen) se desgasificó mediante aspersion de helio y se hizo pasar a través de la columna a un caudal de 0,8 ml/min. Se usó una columna HYPERSIL C18 con el tamaño de 150*4,6 mm, 5 µm. En cuanto al Bisfenol A, la longitud de onda de detección se ajustó a 280 nm. En cuanto al nonilfenol, se usaron una fase móvil del 90 % de acetonitrilo y el 10 % de agua y una columna Sherisorb5ODS2 (25x4,60 mm). El caudal fue de 1 ml/min, la presión de columna de 1 psi y la detección de UV a 278 nm.

En los Ejemplos 29 a 33, la concentración de solución de mercaptano de butilo o sulfuro de dietilo tanto antes como después de la reacción de catálisis se determinó mediante cromatografía de gases (CG), usando un cromatógrafo de gas capilar Perkin Elmer 8420 dotado de un detector de ionización de llama. Se usó helio a 0,9 ml/min como gas portador. La temperatura del horno se programó a 60 °C (isoterma) para el mercaptano de 1-butilo y el sulfuro de dietilo. La relación de separación de todas las inyecciones fue de 30:1. La columna capilar fue una ZB-5ms W/Guardian, del 5 % de polisilarileno, el 95 % de polidimetilsiloxano, adquirida a través de Phenomenex, de 30 metros de longitud, 0,125 mm de D.I., 0,25 µm de espesor. Una muestra acuosa de 0,5 µl (mercaptano de butilo) o 0,3 µl (sulfuro de dietilo) del compuesto de azufre se inyectó directamente en el CG usando una jeringa líquida de 1 µl (Phenomenex).

En los Ejemplos 34 a 36, la concentración de solución de sulfuro tanto antes como después de la reacción de catálisis se determinó usando un electrodo selectivo de iones de sulfuro (Elite), con las calibraciones de iones de sulfuro llevadas a cabo usando soluciones madre de 5, 50 y 500 ppm a pH 14, usando el método de Balasubramanian y Pugalenthi, Water Research, 34(17), 2000, págs. 4201-4206.

Ejemplos comparativos 1 a 6

Los Ejemplos comparativos 1 a 6 demuestran la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante impregnación en una solución de sal de metal que contenía únicamente cationes de Fe³⁺.

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente de reacción de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador fibroso. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeoó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 410 minutos.

Ejemplo comparativo 7

El Ejemplo comparativo 7 se realizó de manera análoga a los Ejemplos comparativos 1 a 6, excepto en que el caudal de la alimentación fue de 10 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 110 minutos.

Ejemplo comparativo 8

El Ejemplo comparativo 8 demuestra la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante impregnación en una solución de sal de metal que contenía únicamente cationes de Cu²⁺.

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador fibroso. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

5 La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 240 minutos.

10 Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 9

El Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 9 demuestran la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Ca²⁺.

15 La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

20 La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 10 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 110 minutos.

25 Ejemplo comparativo 10

El Ejemplo comparativo 10 se realizó de manera análoga al Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 9, excepto en que el caudal de la alimentación fue de 2 ml y la duración del proceso de oxidación fue de 650 minutos.

30 Ejemplo 4

El Ejemplo 4 se realizó de manera análoga al Ejemplo comparativo 10, excepto en que la duración del proceso de oxidación fue de 1250 minutos.

35 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se realizó de manera análoga al Ejemplo comparativo 10, excepto en que la duración del proceso de oxidación fue de 1300 minutos.

40 Ejemplo 6

45 El Ejemplo 6 demuestra la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Mg²⁺.

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

50 La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 1130 minutos.

55 Ejemplo comparativo 11

60 El Ejemplo comparativo 11 demuestra la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Li⁺.

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

65

La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 850 minutos.

5

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 se realizó de manera análoga al Ejemplo comparativo 11, excepto en que la solución acuosa de sal de metal contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Zn²⁺ y la duración del proceso de oxidación fue de 770 minutos.

10

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 demuestra la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Cu²⁺ como el catión de Ca²⁺.

15

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

20

La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 240 minutos.

25

Ejemplo 10

El Ejemplo 10 demuestra la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Li⁺.

30

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

35

La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 2900 minutos.

40

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 demuestra la descomposición catalítica del tinte de antraquinona azul ácido 45 en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Zn²⁺.

45

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

50

La solución modelo de agua residual contenía 10 mg/l del tinte, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,12 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 1640 minutos.

55

Ejemplo 12

El Ejemplo 12 demuestra la descomposición catalítica del fenol en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Ca²⁺.

60

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 2 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

65

La solución modelo de agua residual contenía 22 mg/l del fenol, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 3210 minutos.

5

Ejemplo 13

El Ejemplo 13 demuestra la descomposición catalítica del nonilfenol en una solución modelo de agua residual en presencia de un catalizador fibroso preparado mediante el tratamiento del tejido modificado con una solución acuosa de sal de metal que contenía tanto el catión de Fe³⁺ como el catión de Ca²⁺.

10

La solución modelo de agua residual se alimentó continuamente en modo dinámico a un recipiente reactor de vidrio de un volumen de 24 ml que contenía 1 g del catalizador. El recipiente de reacción tenía medios para que el aire se burbujeara a través de la solución de alimentación.

15

La solución modelo de agua residual contenía 500 mg/l del nonilfenol, el 7,5 % en volumen/volumen de acetonitrilo para solubilizar el nonilfenol, ácido clorhídrico suficiente para mantener el medio de ácido a un pH de aproximadamente 3 y una concentración de peróxido de hidrógeno igual a 50 mg/l. El suministro de aire se burbujeó a 0,188 m³/hora y la temperatura de la solución de reacción estaba a temperatura ambiente. El caudal de la alimentación fue de 2 ml/minuto y la duración del proceso de oxidación fue de 960 minutos.

20

Tabla 1. Ejemplos comparativos 1 a 11: los procesos de oxidación catalítica de compuestos orgánicos que usan catalizadores fibrosos de Fe³⁺ y/o Cu²⁺

Ejemplo comparativo	Comparación de la sal de metal en solución,		Concentración del catión de metal en la hebra, mol/g.10 ³	Proceso catalítico	Caudal, ml/min	Tiempo de oxidación, min	Cantidad del tinte oxidado, mg	TOF, hora ⁻¹
	g/100 ml	mol.10 ⁻³ /100 ml						
1	0,5 (Fe ³⁺)	1,85	0,075	Descomposición del tinte	2	410	5,52	0,028
2	1 (Fe ³⁺)	3,70	0,052	Descomposición del tinte	2	410	5,26	0,039
3	5 (Fe ³⁺)	18,50	0,039	Descomposición del tinte	2	410	3,06	0,030
4	7 (Fe ³⁺)	25,9	0,041	Descomposición del tinte	2	410	3,41	0,032
5	10 (Fe ³⁺)	37,0	0,051	Descomposición del tinte	2	410	4,54	0,034
6	3 (Fe ³⁺)	11,10	0,053	Descomposición del tinte	2	410	3,43	0,025
7	3 (Fe ³⁺)	11,10	0,053	Descomposición del tinte	10	110	1,52	0,040
8	1,85 (Cu ²⁺)	7,41	0,098	Descomposición del tinte	2	240	0,86	0,0058
9		Fe ³⁺ -6,40 Ca ²⁺ -6,40	0,046 0,000	Descomposición del tinte	10	110	3,40	0,107
10		Fe ³⁺ -9,50 Ca ²⁺ - 3,19	0,033 0,000	Descomposición del tinte	2	650	4,95	0,037
11		Fe ³⁺ - 6,40 Li ⁺ - 11,63	0,078 0,000	Descomposición del tinte	2	850	8,04	0,019

El tinte es tinte de antraquinona azul ácido 45, [tinte] = 10 mg/l; [peróxido de hidrógeno] = 50 mg/l; suministro de aire = 0,188 m³/hora; volumen de la solución en el reactor = 24 ml; masa del catalizador = 2 g.

- 5 El término "TOF" representa la frecuencia de rotación. La TOF se calcula mediante la división del número de moles del tinte catalizado por el número de moles del catión de metal de transición en el catalizador y, después, la división del resultado por la duración de la catálisis (en horas).

Resulta deseable el logro del mayor tiempo posible de oxidación y/o la mayor TOF posible.

- 10 Tabla 2. Ejemplos 1, 4 a 6 y 8 a 13: los procesos de oxidación catalítica de compuestos orgánicos que usan catalizadores fibrosos de Fe³⁺/Mⁿ⁺ y Cu²⁺/Mⁿ⁺ (en los que M es un catión de metal no de transición y n es 1 o 2)

Ejemplo	Concentración de la sal de metal en la solución, mol. 10 ⁻³ /100 ml	Concentración del metal en la hebra, mol/g.10 ³	Proceso catalítico	Caudal, ml/min	Tiempo de oxidación, min	Cantidad del tinte oxidado, mg	TOF, hora ⁻¹
1	Fe ³⁺ -3,19 Ca ²⁺ -9,50	0,115 0,000	Descomposición del tinte	10	110	6,08	0,076
4	Fe ³⁺ -3,19 Ca ²⁺ -9,50	0,115 0,000	Descomposición del tinte	2	1250	12,97	0,014
5	Fe ³⁺ -6,40 Ca ²⁺ -11,63	0,115 0,000	Descomposición del tinte	2	1300	13,18	0,014
6	Fe ³⁺ -6,40 Mg ²⁺ -12,45	0,115 0,000	Descomposición del tinte	2	1130	12,93	0,016
8	Fe ³⁺ - 6,40 Zn ²⁺ -11,63	0,023 0,090	Descomposición del tinte	2	770	4,07	0,036
9	Cu ²⁺ - 2,78 Ca ²⁺ -9,53	0,098 0,000	Descomposición del tinte	2	240	0,82	0,005 5
10	Fe ³⁺ - 3,19 Li ⁺ -19,0	0,386 0,000	Descomposición del tinte	2	2900	38,2	0,005 4
11	Fe ³⁺ - 3,19 Zn ²⁺ - 9,50	0,294 0,180	Descomposición del tinte	2	1640	25,2	0,008 3
12	Fe ³⁺ -6,40 Ca ²⁺ -11,63	0,051 0,000	Descomposición del fenol	2	3210	95,7	0,093
13	Fe ³⁺ - 6,40 Ca ²⁺ -9,50	0,115 0,000	Descomposición del nonilfenol	2	960	1139,0	7,03

- 15 El tinte es tinte de antraquinona azul ácido 45, [tinte] = 10 mg/l; [peróxido de hidrógeno] = 50 mg/l; [fenol] = 22 mg/l; [nonilfenol] = 500 mg/l; suministro de aire para los Ejemplos 1 a 10, 12 y 13 = 0,188 m³/hora; suministro de aire para el Ejemplo 11 = 0,12 m³/hora, volumen de la solución en el reactor = 24 ml; masa del catalizador = 2 g.

- 20 Puede observarse a partir de la comparación de las Tablas 1 y 2 que los catalizadores fibrosos de acuerdo con la presente invención proporcionan tiempos de oxidación superiores (es decir, una duración más larga de la actividad catalítica) y/u oxidan mayores cantidades de tinte.

Ejemplos 14 a 19

- 25 Una solución de alimentación modelo de agua residual que comprendía Bisfenol A (200 ppm) y peróxido de hidrógeno (300 ppm) de 50 ml de volumen se preparó en un reactor discontinuo. Se añadió 1 g del catalizador preparado en el Ejemplo 1 anterior (que contenía 0,046 mmol de Fe³⁺). El pH de la solución de alimentación se ajustó hasta pH 3 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido y el aire se burbujeó en la solución a 0,188 m³/hora desde la parte superior del reactor abierto. Después, el reactor se sumergió en un baño de agua a la temperatura designada, tal como se expone en la Tabla 3. Las muestras se retiraron para el análisis mediante HPLC en intervalos de tiempo.
- 30

En cuanto a los Ejemplos 14 a 19, el tiempo necesario para la conversión del Bisfenol A disminuía a medida que aumentaba la temperatura.

Ejemplos 20 a 22

5 Los Ejemplos 20 a 22 se realizaron de manera análoga a los Ejemplos 14 a 19, excepto en que, después del final de la reacción, el catalizador se retiró, se lavó con agua y se colocó de nuevo en el reactor con la solución de alimentación recién preparada, tal como se ha descrito en el Ejemplo 14.

10 Los Ejemplos 20 a 22 muestran que el catalizador de la presente invención es adecuado para su uso nuevamente, por ejemplo, en varios ciclos de tratamiento.

Ejemplos 23 a 27

15 Los Ejemplos 23 a 27 se realizaron de manera análoga al Ejemplo 14, excepto en que el pH de la solución de alimentación se ajustó tal como se señala en la Tabla 3.

En cuanto a los Ejemplos 23 a 27, el tiempo necesario para la conversión del Bisfenol A aumentaba a medida que aumentaba el pH.

20 Ejemplo 28

Una solución de alimentación modelo de agua residual que comprendía una suspensión turbia de nonilfenol (500 ppm) (compuesta mediante la disolución de 0,5 mg de nonilfenol en 92,5 ml de agua y 7,5 ml de acetonitrilo) y peróxido de hidrógeno (50 ppm) de 50 ml de volumen se preparó en un reactor discontinuo. Se añadió 1 g del catalizador preparado en el Ejemplo 1 anterior (que contenía 0,046 mmol de Fe³⁺). El pH de la solución de alimentación no se ajustó y el aire se burbujeó en la solución a 0,188 m³/hora desde la parte superior del reactor abierto. Después, el reactor se sumergió en un baño de agua a la temperatura designada, tal como se expone en la Tabla 3. Las muestras se retiraron para el análisis mediante HPLC en intervalos de tiempo y, después de 25 minutos, la solución era transparente e incolora.

En cuando al Ejemplo, 28, la conversión del nonilfenol es relativamente rápida. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que la destrucción del nonilfenol se produce inicialmente en un enlace que es muy susceptible a la oxidación, por ejemplo, para producir un fragmento de C₈H₁₇O.

35 Ejemplo 29

Una solución de alimentación modelo de agua residual de mercaptano de butilo (200 ppm) y peróxido de hidrogeno (1034 ppm) de 50 ml de volumen se preparó en un reactor discontinuo. Se añadió 1 g del catalizador preparado en el Ejemplo 1 anterior (que contenía 0,046 mmol de Fe³⁺) y el pH de la solución de alimentación se ajustó hasta pH 3 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido. Después, el reactor se selló y se sumergió en un baño de agua a la temperatura designada, tal como se expone en la Tabla 3. Las muestras se retiraron mediante inyección a través del tapón de sellado para el análisis mediante CG en intervalos de tiempo.

45 Ejemplo 30

El Ejemplo 30 se realizó de manera análoga al Ejemplo 29, excepto en que no se ajustó el pH.

Ejemplos 31 a 33

50 Los Ejemplos 31 a 33 se realizaron de manera análoga al Ejemplo 29, excepto en que se usó sulfuro de dietilo (100 ppm) en lugar de mercaptano de butilo, el pH se ajustó hasta pH 2,6 y se usaron peróxido de hidrógeno a concentraciones de 250 ppm (Ejemplo 31), 517 ppm (Ejemplo 32) y 750 ppm (Ejemplo 33).

55 En cuanto a los Ejemplos 31 a 33, el tiempo necesario para la conversión del sulfuro de dietilo disminuía a medida que aumentaba la concentración del peróxido de hidrógeno.

Ejemplo 34

60 Una solución de alimentación modelo de agua residual de sulfuro de sodio (500 ppm) de 50 ml de volumen se preparó en un reactor discontinuo. Se añadió 1 g del catalizador preparado en el Ejemplo 1 anterior (que contenía 0,046 mmol de Fe³⁺). El pH de la solución de alimentación se ajustó hasta pH 14 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido y el aire se burbujeó en la solución a 0,188 m³/hora desde la parte superior del reactor abierto. Después, el reactor se sumergió en un baño de agua a la temperatura designada, tal como se expone en la Tabla 3. Las muestras se retiraron para el análisis mediante electrodos selectivos de sulfuro en intervalos de tiempo.

Ejemplos 35 y 36

Los Ejemplos 35 y 36 se realizaron de manera análoga al Ejemplo 34, excepto en que, después de la catálisis, el catalizador se retiró del reactor, se lavó con agua y se añadió una solución de alimentación recién preparada.

Los Ejemplos 35 y 36 muestran que el catalizador de la presente invención es adecuado para su uso nuevamente, por ejemplo, en varios ciclos de tratamiento.

Ejemplo 37

Una solución de alimentación modelo de agua residual de rojo cetácido 2G (20 ppm) y peróxido de hidrogeno (25 ppm) de 50 ml de volumen se preparó en un reactor discontinuo. Se añadió 1 g del catalizador preparado en el Ejemplo 1 anterior (que contenía 0,046 mmol de Fe^{3+}). El pH de la solución de alimentación se ajustó hasta pH 3 mediante la adición de ácido clorhídrico diluido y la solución se agitó usando un agitador magnético. Las muestras se retiraron para el análisis mediante UV/VIS en intervalos de tiempo.

Tabla 3. Ejemplos 14 a 37: los procesos de oxidación catalítica estáticos de compuestos orgánicos que usan un catalizador fibroso de Fe^{3+}/Ca^{2+} , tal como se ha preparado en el Ejemplo 1 anterior

Ejemplo	Compuesto	Concentración inicial del compuesto en mg/l	Concentración de peróxido de hidrógeno en mg/l	pH	Tiempo necesario para la conversión en min	
					50 %	100 %
14	Bisfenol A - 20 °C	75	300	3	50	120
15	Bisfenol A - 30 °C	75	300	3	40	100
16	Bisfenol A - 40 °C	75	300	3	32	90
17	Bisfenol A - 50 °C	75	300	3	22	60
18	Bisfenol A - 60 °C	75	300	3	8	20
19	Bisfenol A - ciclo 1 / 30 °C	75	300	3	42	110
20	Bisfenol A - ciclo 2 / 30 °C	75	300	3	52	120
21	Bisfenol A - ciclo 3 / 30 °C	75	300	3	80	120
22	Bisfenol A - ciclo 4 / 30 °C	75	300	3	80	120
23	Bisfenol A - 30 °C	75	300	4	55	120
24	Bisfenol A - 30 °C	75	300	5	70	140
25	Bisfenol A - 30 °C	75	300	6	80	160
26	Bisfenol A - 30 °C	75	300	7	90	>120
27	Bisfenol A - 30 °C	75	300	8	112	>120
28	4-Nonilfenol	500	50	6,8	5	25

ES 2 682 454 T3

Ejemplo	Compuesto	Concentración inicial del compuesto en mg/l	Concentración de peróxido de hidrógeno en mg/l	pH	Tiempo necesario para la conversión en min	
					50 %	100 %
29	Mercaptano de butilo	200	1034	3	8	260
30	Mercaptano de butilo	200	1034	7	6	70
31	Sulfuro de dietilo	100	250	2,6	20	300
32	Sulfuro de dietilo	100	517	2,6	20	140
33	Sulfuro de dietilo	100	750	2,6	12	130
34	Anión de sulfuro - ciclo 1	500	0	14	3	>60
35	Anión de sulfuro - ciclo 2	500	0	14	3	>60
36	Anión de sulfuro - ciclo 3	500	0	14	40	>60
37	Rojo cetácido 2G	20	25	3	28	>90

La relación del licor respecto a la malla es de 50 ml de solución de alimentación respecto a 1 g de malla para todos los ejemplos, excepto para el Ejemplo 29, en el que la relación del licor respecto a la malla es de 50 ml de alimentación respecto a 2,5 g de malla.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la preparación de un catalizador fibroso para el tratamiento de una corriente de residuos que contiene el/los compuesto/s no deseado/s, comprendiendo el método las etapas de:
- (i) someter a tratamiento un tejido que comprende fibras de poliacrilonitrilo con una sal de hidrazina y una sal de hidroxilamina en presencia de una base para proporcionar un tejido modificado;
- (ii) someter a tratamiento el tejido modificado con una base; y
- 10 (iii) someter a tratamiento el tejido modificado con una solución acuosa que comprende una sal de un catión de metal de transición de cualquiera de los metales siguientes desglosados en la tabla periódica de los elementos: de escandio (Sc) a cobre (Cu), de itrio (Y) a plata (Ag), de hafnio (Hf) a oro (Au), y una sal de un catión de metal no de transición, que se selecciona entre los Grupos 1, 2, 12, 13, 14 y 15 de la tabla periódica de los elementos, caracterizada por que:
- 15 la relación en peso entre la sal del catión de metal de transición y la sal del catión de metal no de transición en la solución acuosa se encuentra en un intervalo de 1:2 a 1:6.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de hidrazina se selecciona entre diclorhidrato de hidrazina, monoclorhidrato de hidrazina, monobromhidrato de hidrazina, acetato de hidrazina y sulfato de hidrazina y mezclas de los mismos.
- 20 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la sal de hidroxilamina se selecciona entre clorhidrato de hidroxilamina, sulfato de hidroxilamina y fosfato de hidroxilamina y mezclas de los mismos.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la Etapa (i) se realiza a un pH en el intervalo de 6,5 a 12.
- 25 5. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la Etapa (ii) la base se selecciona entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio y mezclas de los mismos.
- 30 6. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catión de metal de transición se selecciona entre un catión de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre y mezclas de los mismos, preferentemente se selecciona entre un catión de hierro y cobre y mezclas de los mismos, más preferentemente un catión de hierro.
- 35 7. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catión de metal no de transición se selecciona entre un catión de calcio, magnesio, litio y zinc y mezclas de los mismos.
8. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tejido es un tejido tricotado.
- 40 9. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el tejido comprende fibras de poliacrilonitrilo y una o más monofibras inertes.