(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 289 942**

(21) Número de solicitud: 200601941

(51) Int. Cl.:
A62D 3/37 (2007.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **20.07.2006**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2008**

Fecha de la concesión: **21.11.2008**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2008**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.12.2008**

(73) Titular/es: **Universidad Autónoma de Madrid**
Ciudad Universidad de Cantoblanco
c/ Einstein, 3
28049 Madrid, ES

(72) Inventor/es: **Calvo Hernández, Luisa;**
Gilarranz Redondo, Miguel Ángel;
Rodríguez Jiménez, Juan José;
Casas de Pedro, José Antonio y
Fernández Mohedano, Ángel

(74) Agente: **Pons Ariño, Ángel**

(54) Título: **Proceso catalítico para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel.**

(57) Resumen:
Proceso catalítico para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel, en particular para la eliminación de materia orgánica halogenada, la detoxificación o la decoloración, mediante el empleo de un agente reductor en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre carbón activo.

ES 2 289 942 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Proceso catalítico para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel.

La presente invención se refiere a un proceso catalítico para el tratamiento de corrientes de efluentes de blanqueo de pasta de papel, en particular para la eliminación de materia orgánica halogenada (AOX), la detoxificación o la decoloración de efluentes de blanqueo de pasta de papel, mediante el empleo de un agente reductor en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre carbón activo.

Estado de la técnica anterior

Uno de los problemas ambientales más graves a los que deben enfrentarse las industrias pastero-papeleras es la generación de efluentes en la etapa de blanqueo.

Los efluentes de blanqueo de pasta de papel, se caracterizan por presentar una coloración intensa y una alta concentración de compuestos clorados tóxicos que se originan debido al empleo de cloro u otros agentes oxidantes derivados del cloro, durante el blanqueo. El tratamiento de los efluentes de blanqueo ha suscitado un gran interés en los últimos años, proponiéndose diferentes soluciones. Así, se ha descrito el uso de técnicas clásicas tales como la ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico, congelación, coagulación, precipitación y tratamiento biológico, entre otros (Cf. Chen, Y. *et al*., 2003. *Water Research*, vol. 37, pp. 2106-2112).

En los últimos años, han aparecido interesantes estudios sobre la aplicación de técnicas avanzadas de destrucción de los compuestos organoclorados de efluentes de blanqueo, siendo significativos casos como el de la oxidación con ozono (Cf. Roy-Arcand, L., *et at*., 1991, *Tappi Journal*, vol. 74(9), pp. 211-18; Hostachy, J.C., *et al*., 1997 *Water Science and Technology*, vol. 35(2-3), pp. 261-268), oxidación fotocatalítica (Cf. Yeber, M.C., *et al*., 2000. *Chemosphere*, vol. 41, pp. 1193-1197), oxidación húmeda catalítica con aire (Cf. Pintar, A., *et al*., 2004, *Appl. Catal. B*., vol. 47, pp. 143-152), destrucción electroquímica (Cf. Springer, A.M., *et al*., 1995, *Tappi Journal*, vol. 78(12), pp. 85-92) y procesos tipo Fenton (Cf. Perez, M., *et al*., 2002, *Appl. Catal. B*. vol. 36, pp. 63-74).

Desde un punto de vista técnico-económico el tratamiento de los efluentes de blanqueo mediante procesos biológicos presenta ventajas importantes frente a los citados anteriormente, debido a los altos caudales que han de ser tratados elevan el coste de dicho tratamiento. Las mayores desventajas de los procesos biológicos citados son la inhibición del crecimiento de los microorganismos causada por los compuestos orgánicos halogenados y la baja biodegradabilidad de los derivados de la lignina.

Explicación de la invención

Los autores de la presente invención proporcionan un procedimiento que contribuye sustancialmente al tratamiento de efluentes de blanqueo en la industria pastero-papelera. El efluente tratado, por el procedimiento de la presente invención, alcanza niveles de toxicidad despreciables y una reducción importante en la concentración de AOX, obteniéndose además unos altos niveles de decoloración. El proceso catalítico de la presente invención se desarrolla a presión y temperatura moderada y tiene un menor consumo de reactivos con relación a los métodos existentes en el estado de la técnica.

El proceso de la presente invención consiste en la hidrogenólisis de los enlaces carbono-cloro de los compuestos orgánicos presentes en dichos efluentes. Para ello se emplean catalizadores de paladio soportados sobre carbón activo además de un agente reductor. Después del tratamiento se forma un compuesto libre de cloro, que puede seguir hidrogenándose si su estructura química lo permite, y cloruro de hidrógeno. Asimismo, otros compuestos no clorados son modificados en el proceso de forma que su toxicidad y coloración se reduce. Además el proceso presenta una reducción significativa en el consumo de reactivos respecto a otros procesos que se han empleado con anterioridad con tal fin.

Los productos finales del proceso de la presente invención son: una fase líquida a la que llamamos efluente tratado cuya toxicidad, color y concentración de AOX es considerablemente menor que la inicial; y una fase gaseosa que comprende el agente reductor utilizado junto con compuestos ácidos volátiles.

Otra ventaja adicional del proceso de la presente invención es el poder reutilizar el agente reductor, puesto que la corriente de hidrógeno o hidrogeno/nitrógeno que no ha reaccionado en el presente procedimiento se puede recircular al reactor, después de un proceso de absorción con agua o con una disolución alcalina para eliminar el cloruro de hidrógeno y los compuestos ácidos volátiles originados al final del procedimiento.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel que comprende el empleo de un agente reductor en presencia de un catalizador de paladio en carbón activo.

El proceso de la presente invención puede llevarse a cabo en un reactor, como por ejemplo, pero sin limitarse, un reactor de lecho fijo y mezcla perfecta (continuo, semicontinuo y discontinuo) o lecho fluidizado, donde la corriente de del agente reductor es introducida al reactor junto con la corriente de efluente de blanqueo de la pasta de papel.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención el agente reductor es hidrogeno puro o diluido en nitrógeno.

En una realización aún más preferida del procedimiento de la presente invención comprende la reutilización de la corriente del gas reductor de tal forma que en la salida del reactor, los gases se envían a una etapa de absorción para su limpieza y posteriormente se recircula al sistema de reacción.

Las condiciones preferidas para el desarrollo del procedimiento de la invención: presión, temperatura, tiempo espacial (relación entre la masa del catalizador y caudal de entrada del efluente a tratar), caudal de gas y concentración de hidrógeno, se expresan en la Tabla 1.

TABLA 1

Temperatura (ºC)	25-100
Presión (bar)	2-11
Tiempo espacial ($g_{catalizador}$ min/mL)	0,5-10
Caudal de gas/Caudal de líquido (Q_G/Q_L, vol./vol.)	100-3000
Concentración H_2:N_2 (vol.)	1:0-1:10

Las condiciones aún más preferidas para el desarrollo del procedimiento de la invención: presión, temperatura, tiempo espacial (relación entre la masa del catalizador y caudal de entrada del efluente a tratar), caudal de gas y concentración de hidrógeno, se expresan en la Tabla 2.

TABLA 2

Temperatura (ºC)	50-75
Presión (bar)	2-4
Tiempo espacial ($g_{catatlizador}$ min/mL)	1,4-5
Caudal de gas/Caudal de líquido (Q_G/Q_L, vol./vol.)	286-1000
Concentración H_2:N_2 (vol.)	1:0-1:1

El procedimiento de la presente invención comprende el uso de un catalizador obtenido mediante la incorporación del paladio al carbón activo en una proporción de paladio en su estructura de entre 0,25% y 5% en peso total, y más preferiblemente de entre 0,25% y 1,5% en peso total.

Estos catalizadores de paladio soportados sobre carbón activo tienen un volumen de microporos de entre 0,450 y 0,593 cm^3/g, un volumen de mesoporos de entre 0,019 y 0,170 cm^3/g, un área BET entre 899 y 1320 m^2/g y un área externa entre 9 y 102 m^2/g.

Un segundo aspecto de la presente invención comprende el uso de los catalizadores de paladio soportados sobre carbón activo, descritos anteriormente, para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel, y más preferiblemente para la eliminación de compuestos orgánicos halogenados (AOX), la detoxificación o la decoloración de los efluentes de blanqueo procedentes de la industria pastero-papelera.

A lo largo de las reivindicaciones y de la descripción de la presente invención, la palabra “comprende” y las variaciones de la misma, no pretenden excluir otros componentes o pasos. Los ejemplos y las figuras se proporcionan a modo de ilustración y no tienen el propósito de limitar la presente invención.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra una instalación para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento para el tratamiento de efluentes de blanqueo procedentes de la industria pastero-papelera.

Ejemplo 1

Se prepararon catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo. Se empleó cloruro de paladio como sal precursora (3,33-9,99 mg para preparar 1 g de catalizador con un contenido en paladio entre 0,25-0,75% en peso, respectivamente), que se disolvió en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 M. La fase metálica se incorporó al carbón activo mediante el método de impregnación húmeda incipiente. Se utilizó un volumen de disolución de un 30% en exceso sobre el volumen de poros. A continuación las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante 2 horas y luego a 60ºC durante 12 horas. Posteriormente se calcinaron por 3 horas en una mufla a 200ºC.

Los catalizadores obtenidos se redujeron durante una hora y media en un horno con una corriente de hidrógeno a 100ºC. Las propiedades de los catalizadores preparados se recogen en la Tabla 3

TABLA 3

Catalizador	Pd (% peso)	Área BET (m^2/g)	Área externa (m^2/g)	Volumen microporos (cm^3/g)	Volumen mesoporos (cm^3/g)
A	0,25	899	9	0,450	0,019
B	0,50	917	119	0,373	0,118
C	0,75	1320	102	0,593	0,170

El proceso catalítico de la presente invención fue evaluado para dos tipos distintos de efluentes de blanqueo, procedentes de las etapas D1 y El de blanqueo de pasta de papel, cuyas características de los dos efluentes se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

	D_1	E_1
Color (mg Pt/L)	575	670
pH	2,5	9,7
DQO (mg/L)	1050	600
DBO_5 (mg/L)	89	53
AOX (mg Cl/L)	4,8	22,5
Cl^- (mg/L)	2262,4	353,0
Ecotoxicidad		
U.T. (5 min)	15,1	14,6
U.T. (15 min)	17,0	14,6

U.T. (Unidades de toxicidad): se definen como la dilución que hay que aplicar a la muestra para conseguir un efecto inhibitorio del 50%.

Ejemplo 2

Para la determinación de la ecotoxicidad, se empleó el método MICROTOX®, que se basa en la disminución de la luz emitida por la bacteria *Vibrio fischeri* bajo la acción de un agente tóxico. El color se midió en unidades de cloro-platinato (ASTM 1997b). Adicionalmente se realizaron otros análisis como medida de pH, DQO (demanda química de oxígeno), DBO_5 (demanda bioquímica de oxígeno en mg/l), cuantificación de ión cloruro y AOX (materia orgánica halogenada).

El proceso catalítico se llevó a cabo en una instalación como la mostrada en la Figura 1. Se uso una corriente de hidrógeno diluida en nitrógeno con la siguiente relación de volumen H_2:N_2: 1:1, esta corriente de hidrógeno se introdujo en el reactor junto con la corriente de efluente de blanqueo tanto para D_1 como para E_1.

En la parte central del reactor se encontraba situado un lecho de catalizador. La presión de 4 bar fue controlada a la salida del reactor. A la salida del reactor, los gases se enviaron a una etapa de absorción para su limpieza y posterior recirculación al sistema de reacción y la corriente líquida constituyó el efluente tratado.

El proceso se realizó a una temperatura de 75ºC y se obtuvieron los resultados que muestra la Tabla 5. El catalizador empleado está constituido por un 0,25% en peso de paladio soportado sobre carbón activo.

TABLA 5

Efluente blanqueo	Tiempo espacial (g_{cat} min/mL	Q_G/Q_L (vol./vol.)	Color (U. PtCo)	Ecotoxicidad (U.T. 5 min)	Ecotoxicidad (U.T. 15 min)	pH
D_1	5,0	1000	505	1,6	1,5)	2,3
	2,5	400	390	3,7	4,3	2,4
	1,4	286	385	3,9	5,4	2,4
E_1	5,0	1000	335	1,4	1,5	7,6
	2,5	400	340	2,1	2,2	8,4
	1,4	286	350	2,4	2,5	9,4

Como muestra la Tabla 5, el tratamiento propuesto es capaz de detoxificar efluentes de blanqueo empleando tiempos espaciales comprendidos entre 1,4-5,0 g_{cat} min/mL. Puede observarse como los efluentes tratados experimentaban una reducción considerable de toxicidad, que alcanzó el 90% para el tiempo espacial más alto. Simultáneamente se produjo la decoloración de los efluentes, sobre todo en el caso del E_1, para el que se observó, además un descenso del pH, característico de la generación de cloruro de hidrógeno por rotura de los enlaces carbono-cloro, e indicativo del buen comportamiento de este proceso catalítico.

Ejemplo 3

Para la optimización de los valores de la presión en el procedimiento de tratamiento de D_1 y E_1 se realizaron ensayos en las siguientes condiciones del proceso: temperatura 75ºC; tiempo espacial: 5 g_{cat} min/mL; Q_G/Q_L :1000 vol./vol.; y H_2:N_2: 1:1 vol.

Se observó que los mejores resultados, por lo que se refiere a la reducción de la ecotoxicidad, se produjeron para presiones en torno a 4 bar, lo que suponía unas condiciones fáciles de alcanzar en una planta de tratamiento (Tabla 6).

TABLA 6

Efluente	Presión (bar)	Color (U. PtCo)	Ecotoxicidad (U.T. 5 min)	Ecotoxicidad (U.T. 15 min)
D_1	2	615	2,1	2,5
	4	505	1,6	1,5
	7	500	2,3	3,4
	11	515	2,4	3,2
E_1	2	295	1,7	1,8
	4	300	1,4	1,5
	7	335	1,4	1,5
	11	302	1,4	1,5

Ejemplo 4

Para la optimización de los valores de temperatura en el procedimiento de tratamiento de D_1 y E_1 se realizaron ensayos en las siguientes condiciones del proceso: presión 4 bar; tiempo espacial: 5 g_{cat} min/mL; Q_G/Q_L: 1000 vol./vol.; H_2:N_2: 1:1 vol.

Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 7, e indican que a temperaturas entre 50-75ºC se consiguieron reducciones importantes (cercanas al 90%) en la ecotoxicidad. De esta forma, el proceso puede llevarse a cabo eficazmente dentro del intervalo de temperaturas propio de los efluentes de blanqueo.

TABLA 7

Efluente	Temperatura (ºC)	Color (U. PtCo)	Ecotoxicidad (U.T. 5 min)	Ecotoxicidad (U.T. 15 min)
D_1	50	394	1,7	1,6
	75	505	1,6	1,5
E_1	50	397	1,6	1,5
	75	300	1,4	1,5

Ejemplo 5

Para la optimización de la relación de H_2:N_2 en el procedimiento de tratamiento de D_1 y E_1 se realizaron ensayos en las siguientes condiciones del proceso: temperatura a 75ºC; presión a 4 bar; tiempo espacial: 5 g_{cat} min/mL.

Los resultados de la Tabla 8 mostraban que es necesario trabajar en condiciones de exceso de hidrógeno mediante el uso de caudales y concentración de hidrógeno elevados (Q_G/Q_L: 1000 vol./vol. y 50% respectivamente) para el desarrollo viable del proceso y que no se vea afectado el rendimiento en la reducción de la ecotoxicidad. Esto no supone un problema para la economía del proceso, puesto que a la salida del reactor el gas puede ser lavado mediante absorción con agua o con una disolución alcalina, para eliminar gases y vapores ácidos, y recirculado al reactor previa reposición del hidrógeno consumido.

TABLA 8

Efluente	Relación $H_2:N_2$ (vol.)	Q_G/Q_L (vol./vol.)	Color (U. PtCo)	Ecotoxicidad (U.T. 5 min)	Ecotoxicidad (U.T 15 min)
D_1	1:0	1000	503	1,6	1,5
	1:1	1000	505	1,6	1,5
	1:1	500	425	5,2	5,5
	1:4	500	380	11,1	11,4
	1:6	500	450	13,2	13,2
	1:7,3	500		15,0	15,2
E_1	1:0	1000	333	0,3	0,4
	1:1	1000	335	0,3	0,4
	1:1	500	240	1,6	1,5
	1:4	500	186	1,6	1,5
	1:7,3	500	193	1,6	1,5

Ejemplo 6

Para la optimización del tipo de catalizador usado en el procedimiento de tratamiento de D_1 y E_1 se realizaron ensayos en las siguientes condiciones del proceso: temperatura a 75ºC; presión a 4 bar; tiempo espacial: 5 g_{cat} min/mL; Q_G/Q_L:1000 vol./vol.; $H_2:N_2$: 1:1 vol.

La Tabla 9 muestra claramente que los tres catalizadores preparados proporcionaban eficacias similares en la detoxificación de los efluentes de blanqueo de pasta de papel. Se apreció una ligera mejoría en los parámetros medidos para evaluar la toxicidad de los efluentes cuando se empleaban los catalizadores B y C. Dichos catalizadores presentaban una estructura mesoporosa más desarrollada que el catalizador A. Es también importante destacar que la concentración de AOX se redujo hasta un 87% en el caso del efluente E_1, más contaminado por este tipo de compuestos.

TABLA 9

Efluente	% Pd	Ecotoxicidad (U.T. 5 min)	Ecotoxicidad (U.T. 15 min)	Color (U. PtCo)	AOX (mg Cl/L)
D_1	0,25	1,6	1,5	386	4,0
	0,50	0,8	1,2	298	3,6
	0,75	0,7	0,8	224	3,3
E_1	0,25	1,4	1,5	160	3,0
	0,50	0,5	0,3	162	3,0
	0,75	0,4	0,6	193	3,1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel que comprende el empleo de un agente reductor en presencia de un catalizador de paladio soportado en carbón activo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente reductor es hidrógeno puro o diluido en nitrógeno.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde la relación en volumen entre el hidrógeno y el nitrógeno está entre 1:0 a 1:10 respectivamente.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, donde la relación en volumen entre el hidrógeno y el nitrógeno está entre 1:0 y 1:1 respectivamente.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la temperatura del reactor está entre 25ºC y 100ºC.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura del reactor está entre 50ºC y 75ºC.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la presión del reactor está entre 2 y 11 bar.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la presión del reactor está entre 2 y 4 bar.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la relación entre la masa del catalizador y el caudal de entrada del efluente de blanqueo está entre 0,5 y 10 g_{cat} min/ml.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la relación entre la masa del catalizador y el caudal de entrada del efluente de blanqueo está entre 1,4 y 5 g_{cat} min/ml.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el catalizador tiene una proporción de paladio de entre un 0,25% y 5% de peso total.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el catalizador tiene una proporción de paladio de entre 0,25% y 1,5% del peso total.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde se reutiliza el agente reductor procedente de los gases generados en dicho procedimiento.

14. Uso de un catalizador de paladio soportado en carbón activo para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel.

15. Uso de un catalizador según la reivindicación 14, para la eliminación de materia orgánica halogenada, la detoxificación o la decoloración de un efluente de blanqueo de pasta de papel.

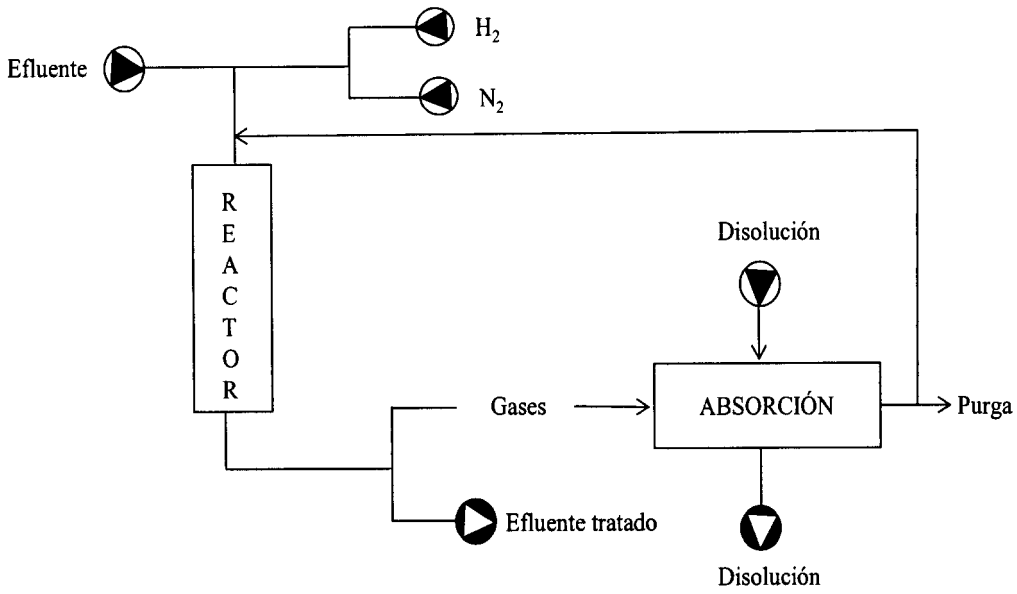

Efluente
H_2
N_2
REACTOR
Disolución
Gases
ABSORCIÓN
Purga
Efluente tratado
Disolución

FIG. 1

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 289 942

(21) Nº de solicitud: 200601941

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **20.07.2006**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** ***A62D 3/37*** (2007.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9313813 A1 (ENGELHARD CO.) 22.07.1993, páginas 1-8; reivindicaciones.	1-15
X	PERRONE et al. Removal of chlorinated organic compounds from water by catalytic dehydrohalogenation, Applied Catalysis B:Environmental 15 (1998) páginas 241-246.	1-15
X	ARAMENDIA et al. Liquid-phase hydrodehalogenation of substituted chlorobenzenes over palladium supported catalysts, Applied Catalysis B:Environmental 43 (2003) páginas 71-79.	1-15
X	SCHEIER et al. Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water, Chemosphere, 31, nº 6, páginas 3475-3487.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
21.11.2007	M. Ojanguren Fernández	1/1