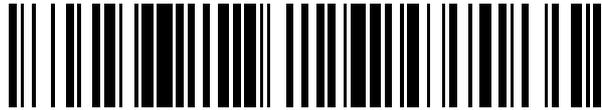


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 364 013**

21 Número de solicitud: 201000120

51 Int. Cl.:

B01D 15/00 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **03.02.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **23.08.2011**

Fecha de la concesión: **20.06.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **02.07.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

73 Titular/es:
**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
OTRI-UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
11002 CÁDIZ, ES**

72 Inventor/es:
**DELGADO JAEN, JUAN JOSE;
CAUQUI LÓPEZ, MIGUEL ANGEL;
PEREZ OMIL, JOSE ANTONIO;
OUAHBI, WIDAD;
CALVINO GÁMEZ, JOSE JUAN;
RODRÍGUEZ-IZQUIERDO GIL, JOSÉ MARÍA;
KOURAICHI, RAJAE y
LÓPEZ CASTRO, JUAN DE DIOS**

74 Agente/Representante:
No consta

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ADSORCIÓN SELECTIVA DE FENOLES.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a la utilización de óxidos de manganeso o sistemas mixtos basados en los mismos para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenol disuelto en agua. Asimismo contempla la posibilidad de utilizar este proceso de adsorción catalítica, selectiva e irreversible para la eliminación de fenol de efluentes líquidos con recuperación del adsorbente, así como para la síntesis de nanopartículas esféricas de tamaño homogéneo. Por último, también se refiere a las nanopartículas obtenidas por este procedimiento y a su uso en diversas aplicaciones.

ES 2 364 013 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la adsorción selectiva de fenoles.

5 Sector de la técnica

El ámbito de aplicación de la presente invención es la aplicación de nanotecnología de catalizadores al sector de la depuración de aguas, en concreto a la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos, como el fenol y sus derivados (cloro y nitro fenoles), en efluentes líquidos y operando en condiciones suaves de reacción. Asimismo se trata de aplicar los mismos fundamentos de la eliminación del fenol en la formación nanopartículas de carbón.

Antecedentes de la invención

El empleo de ciertos abonos y plaguicidas en la agricultura intensiva, así como los vertidos incontrolados de la actividad industrial, están provocando la progresiva contaminación de los principales recursos hídricos mundiales. Esta situación, unida a las actuales normativas medioambientales, ha provocado un creciente interés por el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento integral de aguas residuales. Cabe resaltar que el método más común es la degradación biológica. Este método consiste en transformar la materia orgánica del efluente en biomasa y finalmente en dióxido de carbono y agua. Para ello se emplean lodos activos, lechos bacterianos y biodiscos. La gran variedad de compuestos que se pueden tratar convierten a esta técnica en la más adecuada para el tratamiento de aguas residuales con orígenes diversos, como es el caso de las aguas residuales urbanas. No obstante, determinados compuestos con alto poder bacteriostático y bactericida, como es el caso del fenol, reducen drásticamente su efectividad hasta el punto de hacerlos inviables. Así, por ejemplo, en el caso del fenol se ha observado que concentraciones por encima de 70-200 ppm resultan tóxicas para la población microbiana (R. Guerra: Chemosphere, 44, 1737, (2001); F. Luck: Catal. Today, 27, 195, (1996); F. Luck: Catal. Today, 53, 81, (1999); A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García Ochoa, J. A. Casas, and J. J. Rodrigues: Environ. Sci. Technol., 38, 133, (2004)). No obstante, estos métodos pueden ser empleados como complemento a otras técnicas previas que reduzcan la toxicidad y la concentración de este tipo de contaminantes.

Entre los procesos que pueden llegar a reducir la toxicidad de los efluentes se encuentran los procesos de adsorción. La eliminación de contaminantes orgánicos empleando distintos adsorbentes es reconocido como uno de los métodos más eficaces, empleándose comúnmente en las plantas de tratamiento de agua potable. El carbón activo es uno de los adsorbentes más versátiles, dada sus buenas propiedades adsorbentes para una amplia gama de contaminantes orgánicos (R. G. Peel and A. Benedek: Environmental Science & Technology, 14, 66, (2002); L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, and J. Rivera-Utrilla: Chem. Phys. Carbon, 27, 227, (2000)). No obstante, tras la saturación del adsorbente, éste pierde sus propiedades y su regeneración puede ser costosa. Uno de los procesos más comunes de regeneración supone la desorción de los compuestos previamente adsorbidos empleando un efluente líquido caliente. No obstante, tras dicho proceso debe de incluirse otro para eliminar el flujo pre-concentrado de contaminante. Por otra parte, los procesos de regeneración suelen conllevar pérdidas de actividad notable debido a la pérdida de fase activa o la modificación de la misma (Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, G. E. Shter, and G. S. Grader: Carbone, 35, 1527, (1997); N. Roostaei and F. H. Tezel: Journal of Environmental Management, 70, 157, (2004); M. Sheintuch and Y. I. Matatov-Meytal: Catalysis Today, 53, 73, (1999)).

Cabe destacar que algunos autores han encontrado que las capacidades de adsorción de fenol aumentan notablemente por la presencia de distintas impurezas en los carbones activos y condiciones oxidantes (L. J. Uranowski, C. H. Tessmer, and R. D. Vidic: Water Res., 32, 1841, (1998)). En estos casos se observa que una parte de la adsorción es reversible, mientras que la otra es irreversible. Por tanto, esta adsorción irreversible es un proceso deseable puesto que aumenta notablemente la capacidad de eliminar el fenol en nuestro efluente. Sin embargo, las dificultades de eliminar dicho fenol adsorbido irreversiblemente en el adsorbente hacen imposible su reutilización y disminuye las posibilidades de su aplicabilidad en procesos reales.

Descripción de la invención

Los datos obtenidos en nuestro laboratorio indican los óxidos de manganeso y sistemas mixtos basados en el mismo, bien sea soportados o formando composites, trabajando a temperaturas del orden de los 90-120°C y presiones parciales de oxígeno del orden de 0.1-2 MPa., son capaces de catalizar la polimerización del fenol, así como del nitrofenol, del clorofenol o de una mezcla de los mismos, y la adsorción selectiva de los compuestos formados sobre la superficie del sólido. Esta adsorción es irreversible y es similar a la observada en carbones activos, la cual se describió anteriormente. Una vez dispuestos sobre la superficie, dichos compuestos pueden ser mineralizados simplemente por combustión *in-situ*. Este mecanismo en dos etapas podría constituirse en la base de una nueva tecnología de depuración de aguas basada en:

- 1) Adsorción irreversible por polimerización en la superficie del catalizador y
- 2) Combustión, *in-situ*, por calcinación a temperaturas inferiores a 200°C.

Nuestros datos indican que la segunda etapa de calcinación produce la combustión total de la materia orgánica adsorbida en la superficie del catalizador, sin afectar sus propiedades, sirviendo de esta manera para la regeneración

completa del mismo. Esta sería la principal ventaja del método propuesto, debido a que en los métodos de depuración de aguas empleando carbones activos los procesos de regeneración de estos materiales son complicados y costosos. Además, en este último caso no se eliminan realmente los residuos, sino que sólo se concentran en volúmenes inferiores de líquidos, siendo necesario un proceso de depuración posterior.

5 Actualmente disponemos de datos de la efectividad del método al emplear sistemas basados en los distintos óxidos de manganeso soportados en varios materiales como SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , CeZrO_x . Igualmente, también se han estudiado nano-composites de óxidos de Ce-Mn. No obstante, similares resultados son esperables al emplear otros materiales como soportes o composites. Son especialmente interesantes los sólidos con altas superficie específica del tipo de carbones activos, la SB15 y otros soportes nano-estructurados.

10 En la figura 1, a modo de ejemplo, se muestra la eliminación de carbono total por gramo de catalizador en función del tiempo en años donde se emplearon distintas relaciones de concentración inicial de fenol y cantidad de un catalizador CeMnO_x . Puede observarse que en todos los casos, con la excepción del ensayo realizado con 500 ppm de fenol, se consiguen resultados similares que indican que el catalizador sólo puede eliminar unos 1000 ppm del fenol presente en la disolución. En la Figura 2 se muestran los miligramos de carbono encontrados por gramos de catalizador tras los ensayos mostrados en la figura 1. Es obvio que la muestra es capaz de adsorber un contenido máximo de carbono por gramo de catalizador de 255 mg (equivalente a unos 1000 ppm de fenol), produciéndose su posterior desactivación. Por otra parte, el estudio mediante microscopía electrónica de la muestra tras reacción permitió observar cómo todas las partículas del catalizador se encuentran completamente cubiertas de una película amorfa, de unos 20 nm de espesor, la cual se corresponde con el depósito carbonoso (Figura 3).

15 Por su parte, estudios de oxidación térmica programada han permitido determinar que este depósito carbonoso puede eliminarse fácil y rápidamente mediante un tratamiento de oxidación al aire a temperaturas inferiores a 250°C (Figura 3). La figura 4 representa un ensayo de actividad catalítica de la muestra fresca y de la muestra desactivada y posteriormente regenerada. Puede observarse que la muestra es totalmente regenerada. Por consiguiente es lógico proponer un sistema de eliminación de fenol en el que se incluya esta fase de regeneración, en la cual tendría lugar la combustión real de la materia orgánica. Se trataría, por tanto, de procesos combinados que implicarían una primera fase donde los contaminantes tras sufrir un proceso de polimerización se adsorberían en el óxido, y una segunda etapa en la cual se sometería al catalizador a un tratamiento de calcinación que conduciría a la oxidación del residuo carbonoso.

20 En la tabla 1 se muestra los contenidos máximos de carbono expresado en tanto por ciento y en mg de carbono por gramo de catalizador que se obtuvo al emplear distintos composites de cerio-manganeso con varias composiciones. Similares resultados se muestran en la tabla 2, pero en este caso las muestras empleadas fueron óxidos de manganeso disperso sobre distintos soportes.

25 Cabe indicarse que valores entorno a 100 mg de fenol/g han sido obtenidos por distintos autores empleando carbones activos con elevadas superficies específicas ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a los $100 \text{ m}^2/\text{g}$ de nuestros sistemas). Por otra parte valores superiores aunque inferiores a los nuestros fueron obtenidos por por Vidic *et al* (L.J. Uranowski, C.H. Tessmer y R.D. Vidic; Water Res., 32, 1841, (1998).) para distintos carbones activos, a pesar de que estos últimos muestran una superficie específica mucho mayor ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) que los óxidos que se han empleado en el presente estudio. Debemos recordar que son numerosos los inconvenientes existentes en la regeneración del adsorbente, el cual no deja de ser considerado un elemento altamente contaminante hasta que el contaminante es eliminado o desorbido. Entre los principales problemas existentes en los procesos de regeneración se encuentra la pérdida del carbón activo por combustión y los efluentes de contaminante altamente concentrados que se generan y que deben de ser tratados posteriormente.

30 La necesidad de eliminar el depósito carbonoso para recuperar las propiedades adsorbentes de los sistemas catalíticos descritos, indicaría que podrían emplearse en reactores discontinuos, o bien empleando dos reactores paralelos que funcionarían alternativamente para eliminar el fenol y la posterior regeneración del catalizador.

35 Cuando se emplean sistemas basados en óxidos de manganeso soportados o masivo (incluidos los composites de Ce-Mn) previamente reducidos (por ejemplo en fase gaseosa a $150\text{-}350^\circ\text{C}$ en presencia de hidrógeno) y se introducen estos materiales en disoluciones acuosas de fenol (500-5000 ppm) a presiones y temperaturas moderadas (0.5-4.0 MPa y $80\text{-}200^\circ\text{C}$), se observa que parte del manganeso se disuelve y se forman nanopartículas esféricas de diámetro homogéneo debido a la polimerización del fenol. Estas nanopartículas se purifican por cualquiera de los procedimientos habituales de digestión química.

40 En la fig. 6 y 7 se muestran algunas de estas nanopartículas carbonosas obtenidas empleando distintos materiales conteniendo manganeso. En la figura 7 se incluye un espectro EDS que confirma que las nanopartículas esféricas están constituidas de manganeso y carbón. Por otra parte en las figuras 8 y 9 se muestra el espectro EELS típico de las muestras correspondientes a la zona del carbón y del oxígeno. Se han incluido los espectros obtenidos para carbón amorfo y grafito para poder compararlos. Se puede observar que la microestructura de estas nano-esferas carbonosas tiene una estructura amorfa similar al carbón activo empleado en el análisis como carbón amorfo. Por otra parte, es de interés señalar que las nano-esferas obtenidas muestran un alto contenido de oxígeno, el cual puede tener interés en catálisis, así como en otras aplicaciones como sustitutivo del carbón activo.

Actualmente los procesos de síntesis de nanoesferas de carbón se consideran con potenciales aplicaciones en separación de gases, como tamices moleculares, soportes de catalizadores y electrodos en baterías de ion litio (M. G. Stevens and H. C. Foley: Chem. Commun., 6, 519, (1997); S. Tang, Y. Tang, S. Vongehr, X. Zhao, and X. Meng: Applied Surface Science, 255, 6011, (2009); R. Yang, X. Qiu, H. Zhang, J. Li, W. Zhu, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen: Carbone, 43, 11, (2005)).

Breve descripción de las figuras

Figura 1.- Reducción de la concentración de carbono total por gramo de catalizador en función del tiempo en ensayos donde se emplearon las siguientes relaciones de concentración inicial de fenol y cantidad de catalizador: 500 ppm/1 g (●), 1900 ppm/1 g (◆), 3800 ppm/1 g (▼) y 3800 ppm/2 g (■). El catalizador usado fue el CM50, siendo las condiciones de operación de 90°C y 0,5 MPa.

Figura 2.- Contenido en carbono total de las muestras tras ensayos con distintas concentraciones iniciales de fenol.

Figura 3.- Imagen de microscopía electrónica de alta resolución del catalizador CM50 tras un ensayo de oxidación húmeda de fenol con una concentración inicial de 5000 ppm a 90°C y 0,5 MPa de presión parcial de oxígeno.

Figura 4.- Diagramas de distintas relaciones masa-carga obtenidas en una experiencia de OTP, tras un pretratamiento en He a 125°C, del sólido recuperado tras un ensayo de CWO, donde se empleó 500 ppm de carbono, la muestra CM50 y las condiciones de operación fueron 90°C y 0,5 MPa de P02.

Figura 5.- Evolución de la concentración de carbono total empleando la muestra CM50 fresca (▲) y otra regenerada a 500°C (●). Dicho catalizador proviene de un ensayo realizado en las siguientes condiciones: 90°C, 0,5 MPa de PO2 y relación Cfo/CCat = 3800/2.

Figura 6.- Nanopartículas esféricas de carbón generadas al exponer a óxidos de manganeso disperso en sílice y previamente reducidos al medio de reacción.

Figura 7.- Nanopartículas esféricas de carbón generadas al exponer a composites de cerio-manganeso y previamente reducidos al medio de reacción. Se incluye en el interior un espectro EDS que indica que las nanopartículas están formadas de manganeso ultradisperso y carbón activo.

Figura 8.- Espectro típico de EELS en la zona del C 1s y O 1s correspondiente a las nanopartículas esféricas de carbón obtenidas y comparación con carbón activo y grafito.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenoles disueltos en agua **caracterizada** por el empleo como adsorbente de óxidos de manganeso o sistemas mixtos basados en los mismos, bien sean soportados o formando composites.

2. Procedimiento para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenoles disueltos en agua que comprende:

10 o La puesta en contacto de la disolución con un óxido de manganeso o un sistema mixto basado en el mismo, bien sea soportado o formando composites, en un reactor a temperaturas del orden de los 90-120°C y presiones parciales de oxígeno del orden de 0.1-2 MPa.

15 o La adsorción irreversible del fenol por polimerización en la superficie del óxido.

3. Procedimiento para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenoles disueltos en agua según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el óxido utilizado es un óxido de manganeso masivo o soportado sobre un material que se selecciona entre SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, CeZrO_x o carbón activo.

20 4. Procedimiento para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenoles disueltos en agua según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es un nanocomposite de óxido de Ce-Mn.

25 5. Procedimiento para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenoles disueltos en agua según reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la sustancia fenólica que se adsorbe sobre el óxido es un fenol, un nitrofenol, un clorofenol o una mezcla de los mismos.

6. Procedimiento de eliminación selectiva de fenoles en efluentes líquidos que comprende:

30 o La adsorción catalítica selectiva e irreversible de los mismos según reivindicaciones 1 a 2

 o La combustión, *in-situ*, por calcinación del residuo carbonoso a temperaturas inferiores a 200°C y recuperación de las propiedades adsorbentes.

35 7. Procedimiento de eliminación selectiva de fenoles en efluentes líquidos según reivindicación 6, **caracterizado** porque para la recuperación de las propiedades adsorbentes pueden emplearse bien reactores discontinuos, bien reactores paralelos que funcionen alternativamente.

40 8. Procedimiento para la síntesis de nanopartículas esféricas de Mn y carbón con una distribución homogénea de tamaño que comprende:

45 o Reducir un sólido basado en óxido de manganeso, soportado o masivo (incluidos los composites de Ce-Mn), mediante un tratamiento con hidrógeno hasta conversión total a monóxido de manganeso, o Introducir este material en una disolución acuosa de fenol (500-5000 ppm) a presiones y temperaturas moderadas (0.5-4.0 MPa y 80-200°C).

 o Purificación de las nanopartículas obtenidas mediante digestión química.

50 9. Nanopartículas obtenidas mediante el procedimiento descrito en la reivindicación 8.

10. Uso de las nanopartículas obtenidas mediante el procedimiento descrito en la reivindicación 8 como catalizadores, como soporte de catalizadores, como tamices moleculares o como sustitutivo de carbón activo.

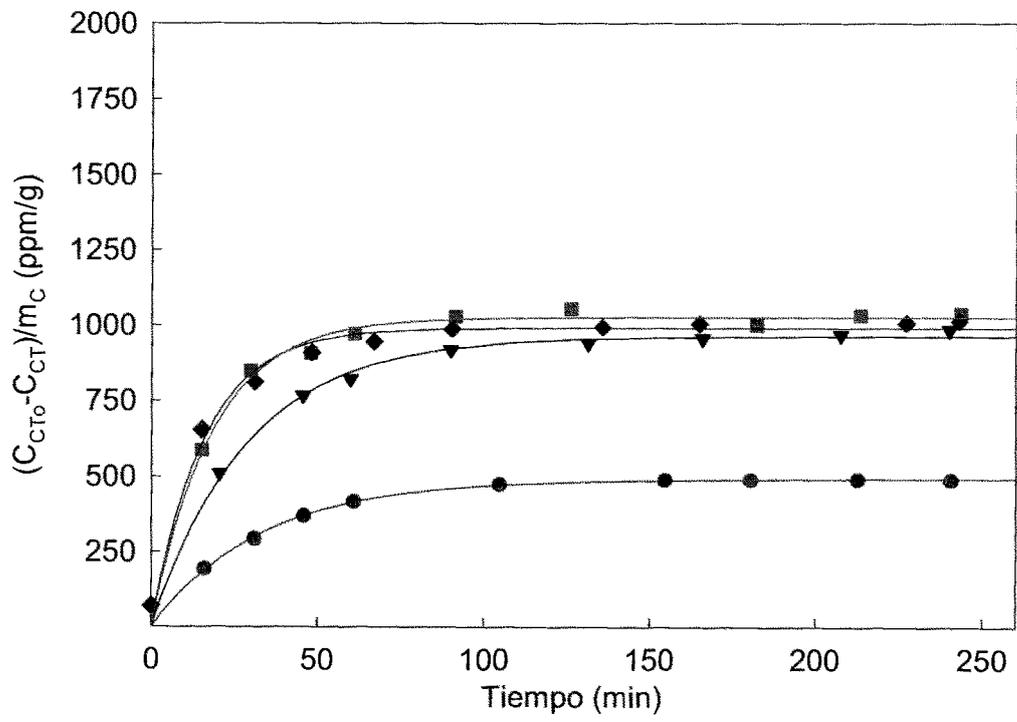


Fig. 1

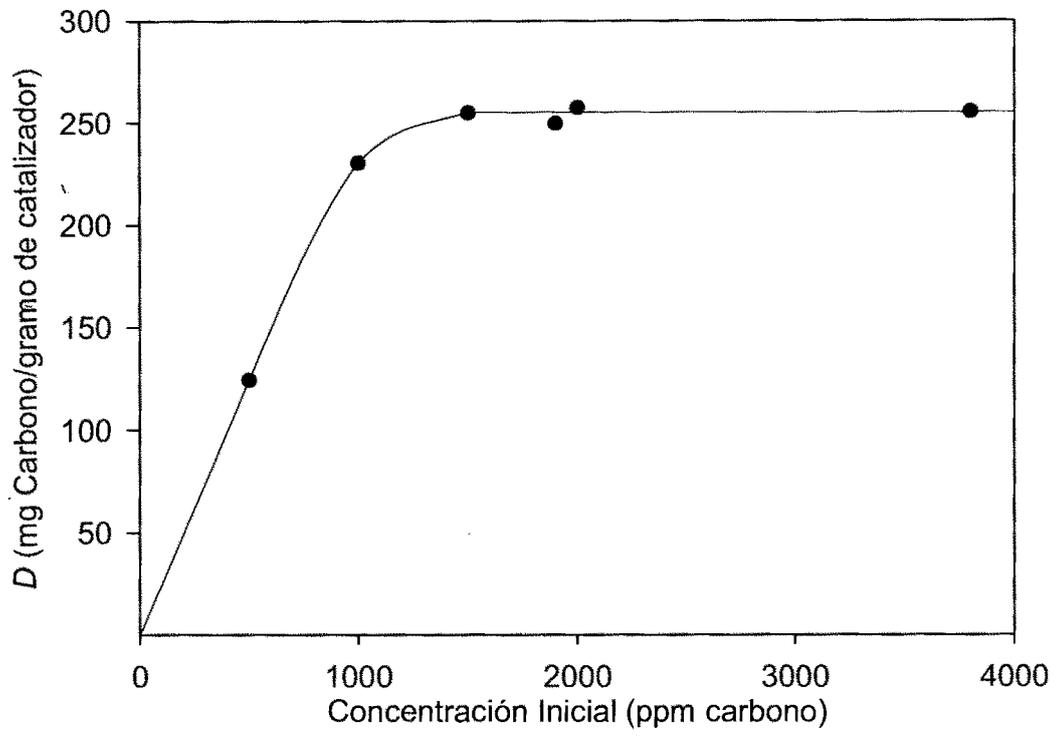


Fig. 2

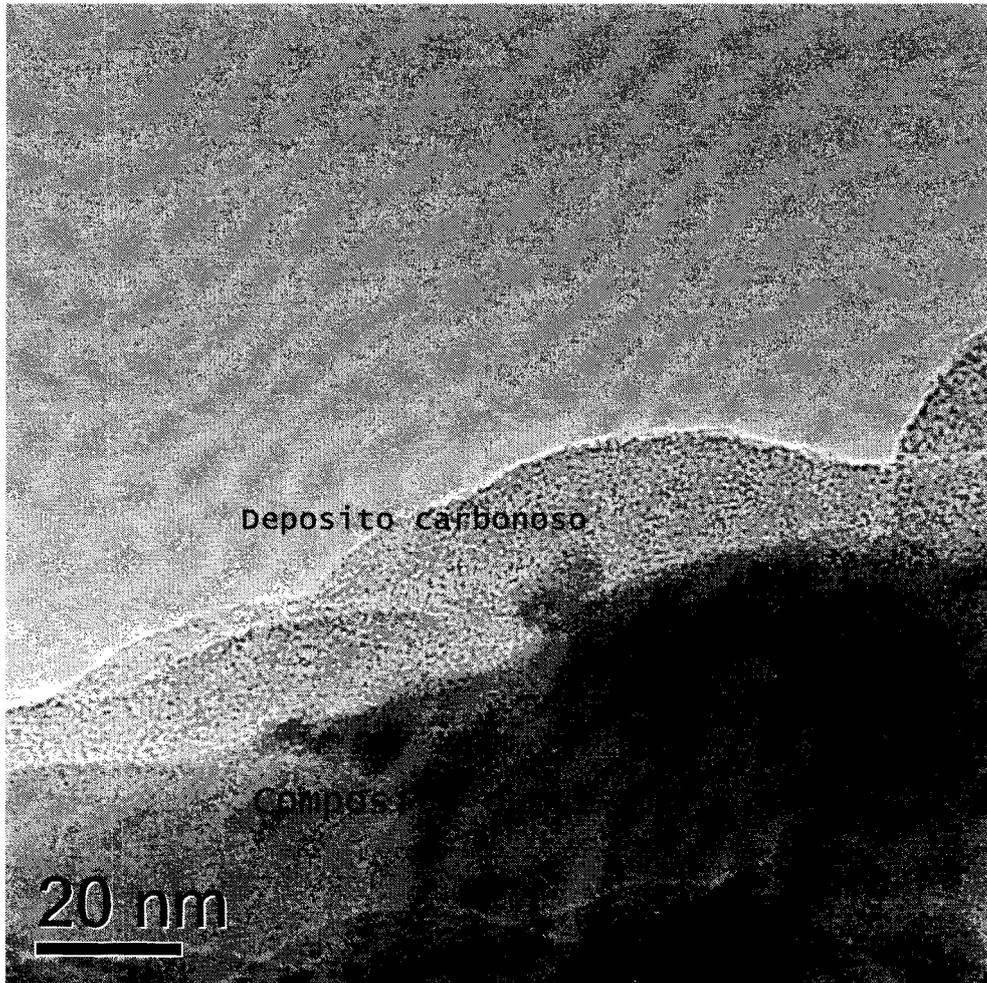


Fig. 3

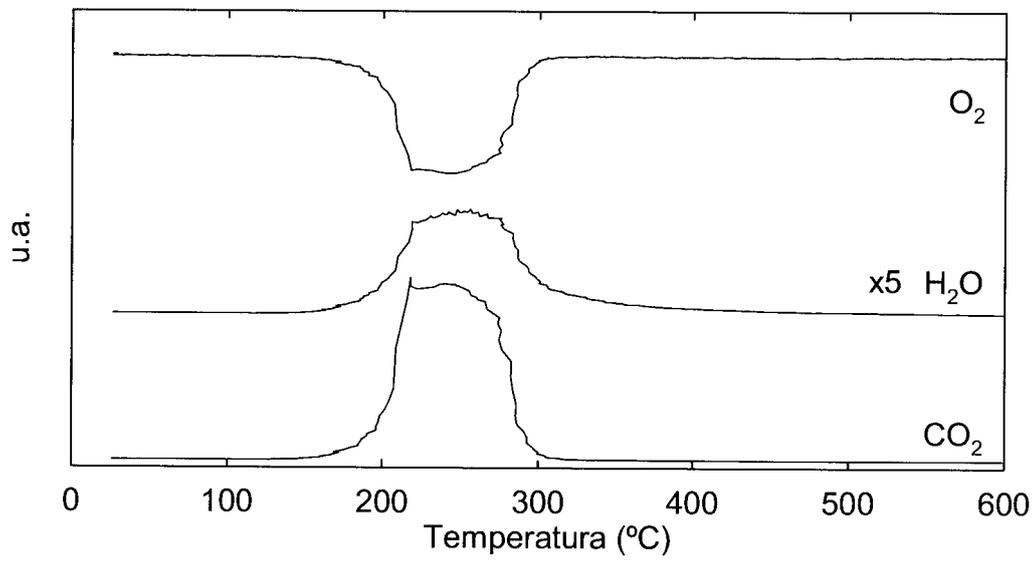


Fig. 4

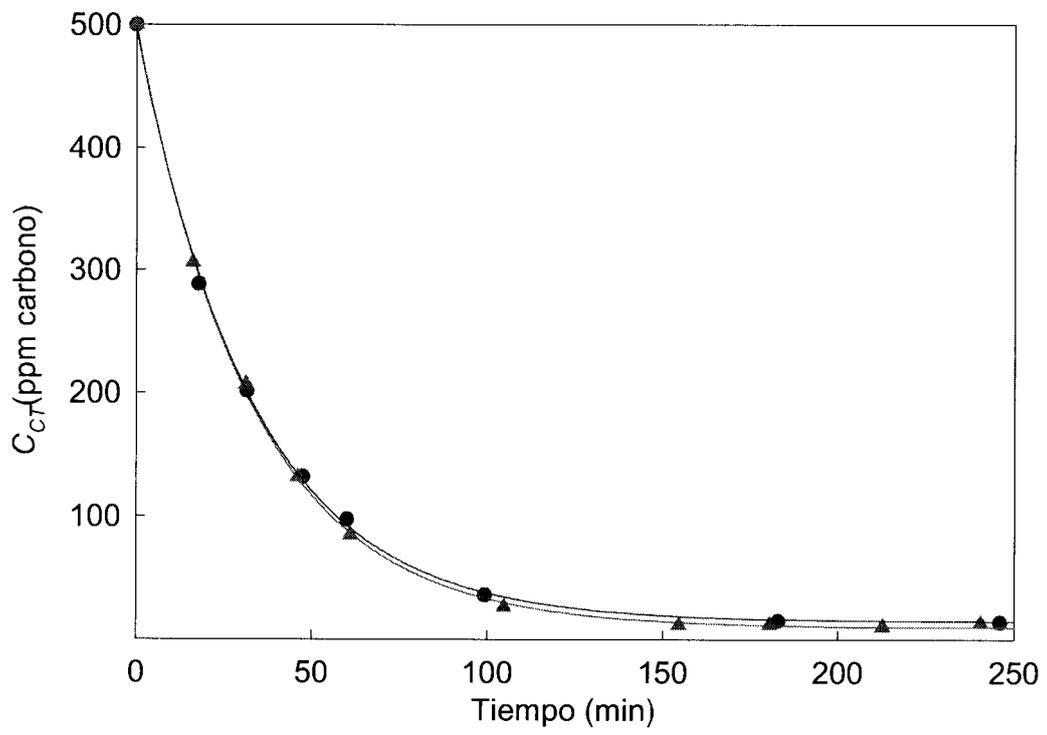


Fig. 5

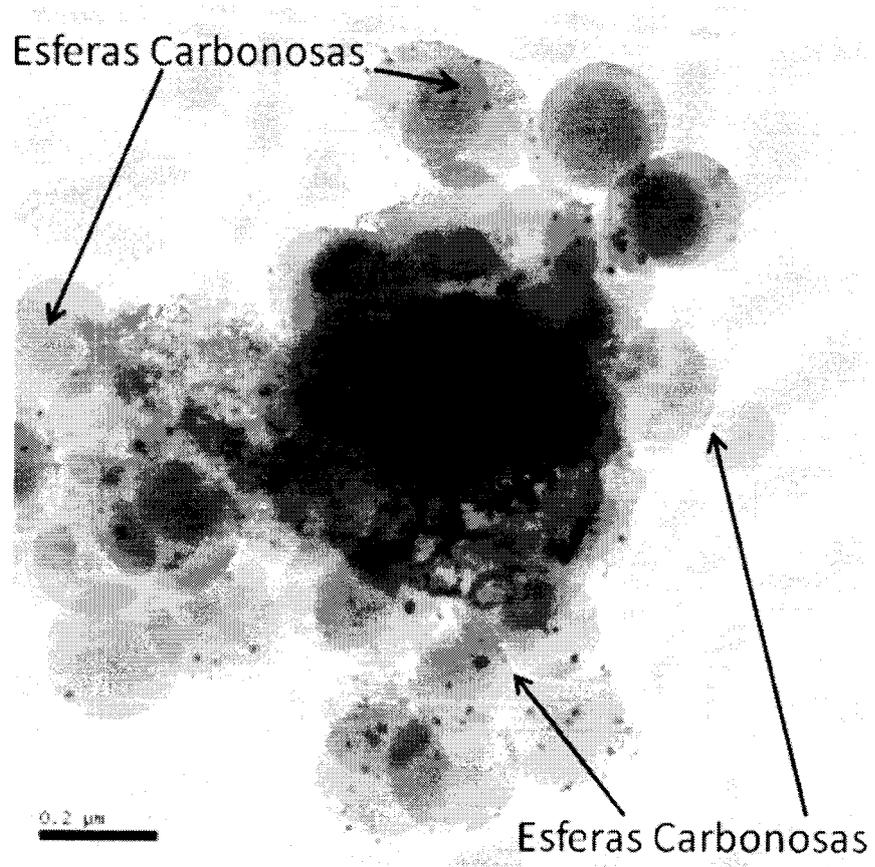


Fig. 6

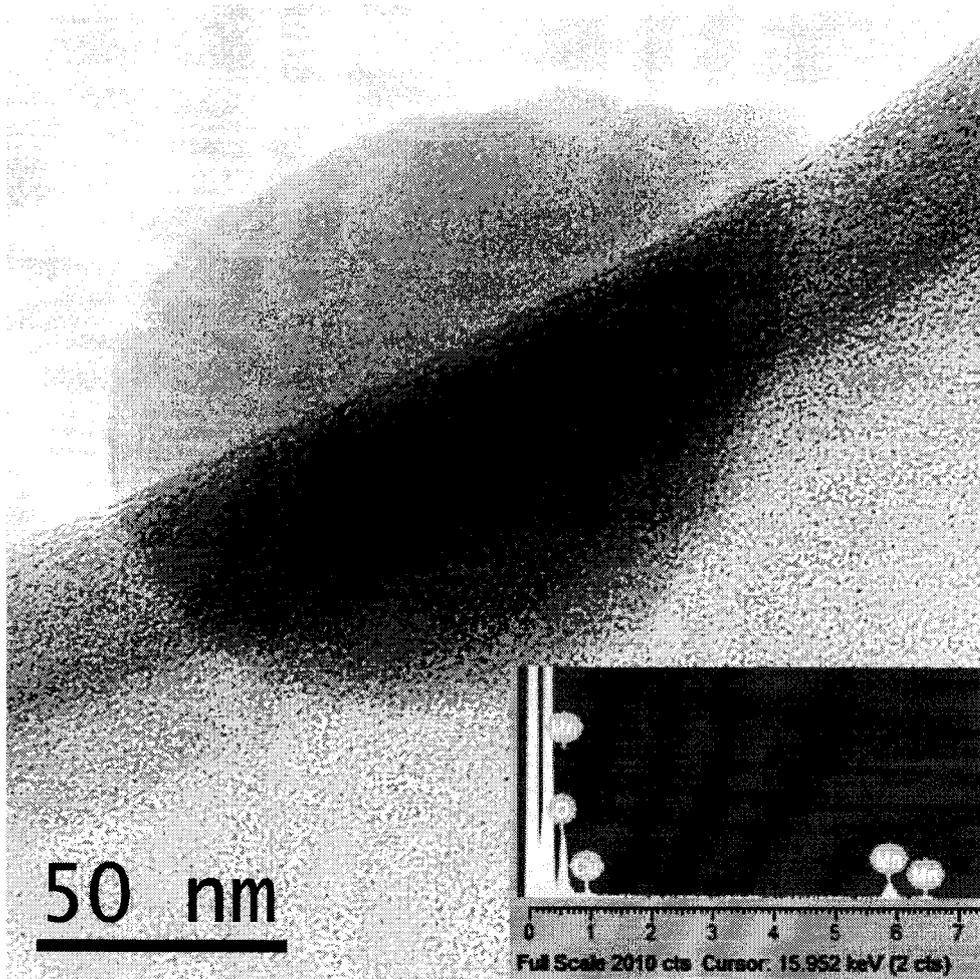


Fig. 7

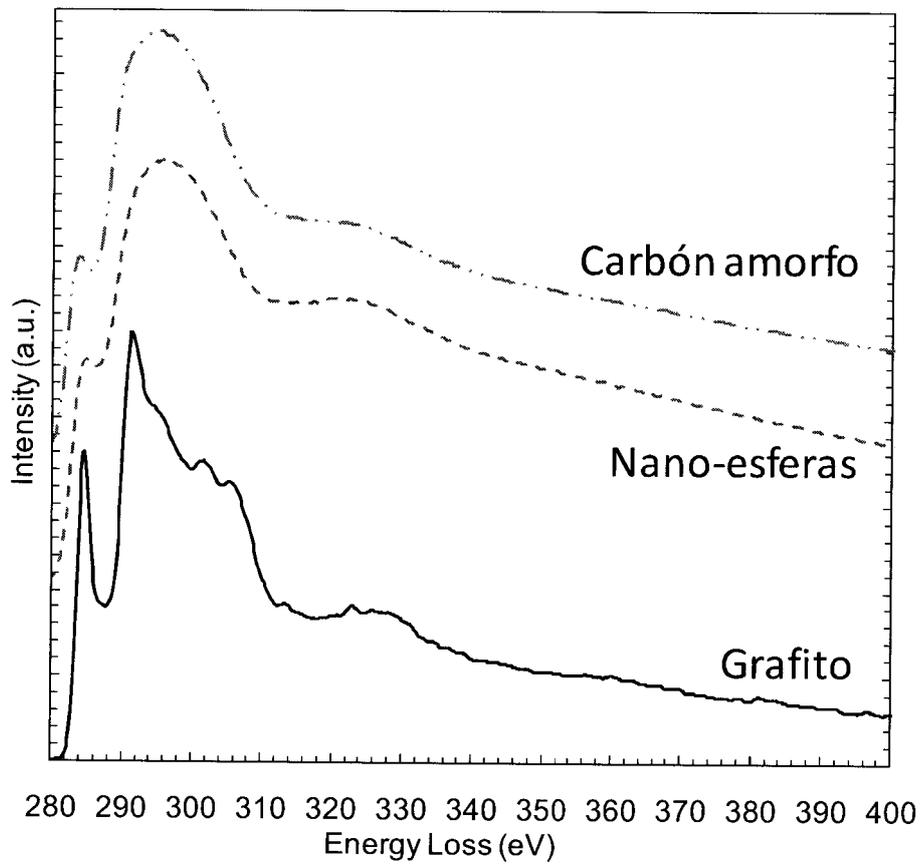


Fig. 8

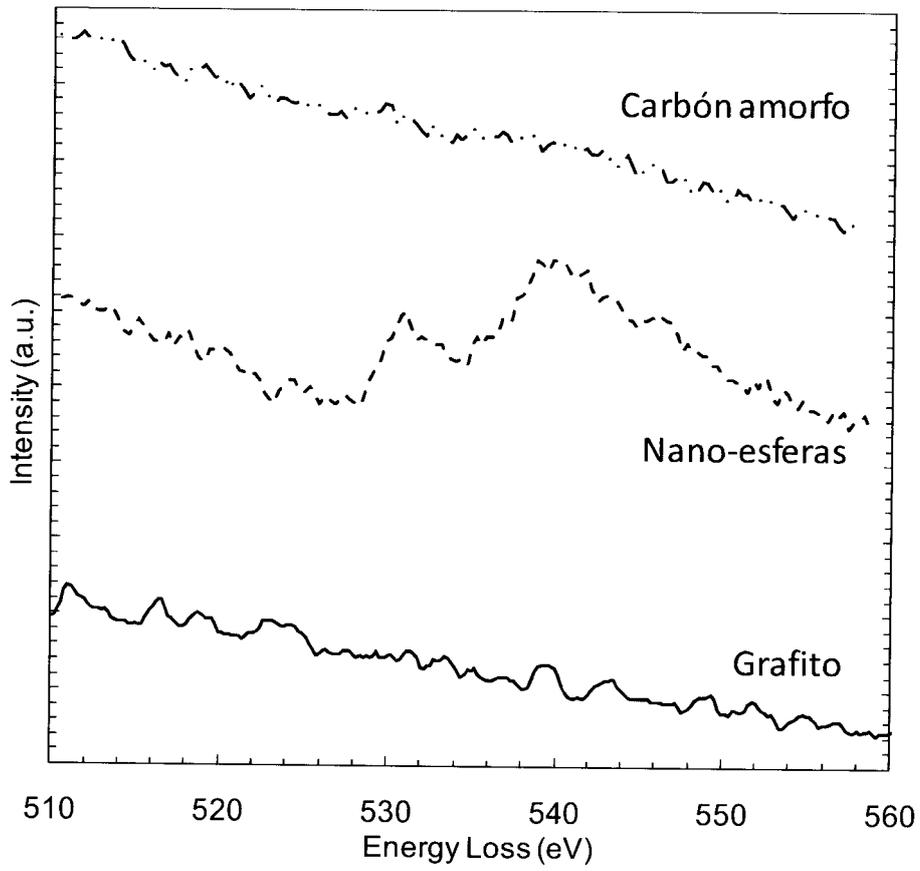


Fig. 9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000120

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.02.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J. J. DELGADO et al., "The role of the carbonaceous deposits in the catalytic wet oxidation (CWO) of phenol", Catalysis Communications, 2006, vol. 7, nº 9, páginas 639-643.	1-7
X	S. HAMOUDI et al., "Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: Degradation profile and catalyst behavior", Journal of Catalysis, 1998, vol. 177, páginas 247-258.	1-7
X	M. ABECASSIS-WOLFOVICH et al., "Catalytic wet oxidation of phenol with Mn-Ce based oxide catalysts: Impact of reactive adsorption on TOC removal", Ind. Eng. Chem. Res., 2004, vol. 43, nº 17, páginas 5089-5097.	1-8
X	S-K. KIM et al., "Nature of carbonaceous deposits on the alumina supported transition metal oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol", Topics in Catalysis, 2005, vol. 33, nº 1-4, páginas 171-179.	1-7
X	S. T. HUSSAIN et al., "Catalytic wet oxidation of phenol: The role of promoter and ceramic support", Environm. Techn., 2009, vol. 30, nº 5, páginas 511-524.	1-7
X	W-X. ZHANG et al., "Preparation of nanostructured ε-MnO ₂ and its catalysis of phenol decomposition", Yingyong Huaxue, 2008, vol. 25, nº 10, páginas 1151-1155 (resumen) Chemical Abstracts [en línea] [recuperado el 07.06.2011]. Recuperado de: STN Internacional, Columbus, Ohio (EE.UU.), Nº de acceso: 2008:1350374.	8-10

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
28.06.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D15/00 (2006.01)

C01G45/02 (2006.01)

B01J23/889 (2006.01)

C02F1/28 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, C01G, B01J, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.06.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	J. J. DELGADO et al., Catalysis Communications, 2006, vol. 7, nº 9, pgs. 639-643	
D02	S. HAMOUDI et al., Journal of Catalysis, 1998, vol. 177, pgs. 247-258	
D03	M. ABECASSIS-WOLFOVICH et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2004, vol. 43, nº 17, pgs. 5089-5097	
D04	S-K. KIM et al., Topics in Catalysis, 2005, vol. 33, nº 1-4, pgs. 171-179	
D05	S. T. HUSSAIN et al, Environm. Techn., 2009, vol. 30, nº 5, pgs. 511-524	
D06	W-X. ZHANG et al., Yingyong Huaxue, 2008, vol. 25, nº 10, pgs. 1151-1155 (resumen)	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la adsorción catalítica, selectiva e irreversible de fenoles disueltos en agua utilizando como adsorbente óxidos de manganeso o sistemas mixtos basados en los mismos, soportados o formando composites, a presiones y temperaturas moderadas moderadas (90-120°C y presiones parciales de oxígeno de 0,1-2 MPa). La adsorción se completa con una combustión *in situ* por calcinación del residuo carbonoso a temperaturas inferiores a 200°C. La invención también se refiere a las nanopartículas de Mn y carbón que se forman como consecuencia del proceso de adsorción, a su obtención y al uso de las mismas como catalizadores, soportes de catalizadores, tamices moleculares o sustitutos de carbón activo.

El documento D01 divulga un proceso de eliminación de fenol disuelto en agua mediante oxidación catalítica en húmedo que se lleva a cabo utilizando un catalizador composite de óxido de Mn-Ce a temperaturas de 80-160°C y presiones parciales de oxígeno de 0,5-2 MPa. Se produce una polimerización inicial del fenol seguido de una rápida formación de un depósito carbonoso sobre la superficie catalítica, que finalmente se oxida mediante calcinación a temperaturas inferiores a 250°C (ver páginas 640-641).

El documento D02 divulga también un procedimiento de eliminación de fenol mediante oxidación catalítica en húmedo con un catalizador heterogéneo que puede ser un composite de óxido de Mn/Ce en relación molar 7/3 o un catalizador con un 1% en peso de Pt sobre Al₂O₃, en condiciones de reacción de 80-130°C y 80-175°C respectivamente y presiones parciales de oxígeno de 0,5-1,5 MPa (ver página 248). Durante el proceso de adsorción y oxidación se forma un depósito de material carbonoso sobre la superficie del catalizador que se calina posteriormente a temperaturas inferiores a 280°C (ver página 253).

El documento D03 se refiere a un proceso de oxidación catalítica en húmedo de fenoles disueltos en agua utilizando un catalizador heterogéneo composite de óxido de Mn-Ce al que se adicionan K o Cs como promotores y metales nobles como Pt o Ru. Los catalizadores son activados mediante reducción con hidrógeno a 350°C antes de ser utilizados en el proceso de oxidación. La eliminación del fenol disuelto en agua se lleva a cabo a 100°C y 10 atm de presión parcial de oxígeno. Durante el proceso se produce una oxidación parcial de los componentes oxigenados solubles, una adsorción mediante deposición sobre la superficie catalítica y una combustión completa del residuo carbonoso (ver páginas 5090-5091 y 5096).

El documento D04 divulga un proceso de oxidación en húmedo de fenol en el que se usa un catalizadores de metal de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) soportado sobre Al₂O₃, a 100-150°C y presión parcial de oxígeno de 2,02 MPa. Se observa la formación de un depósito carbonoso sobre la superficie del catalizador que se elimina por combustión (ver páginas 172 y 178).

El documento D05 divulga un procedimiento de eliminación de fenoles en efluentes acuosos mediante oxidación catalítica en húmedo en el que se utiliza un catalizador composite de Ce-Mn dopado con K y sobre un soporte de zeolita en condiciones suaves de reacción, 110°C y presiones parciales de oxígeno de 0,5 MPa. También en este caso se observa la formación de un depósito carbonoso como consecuencia de la adsorción del fenol por polimerización sobre la superficie del catalizador.

El documento D06 divulga la preparación de nanopartículas de ε-MnO₂ a partir de óxidos de manganeso KMnO₄ y MnSO₄ y su utilización como catalizador para la eliminación de fenol disuelto en agua.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-10 no presenta novedad ni actividad inventiva con respecto a lo divulgado en los documentos D01-D06 (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).