

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 269**

51 Int. Cl.:

C02F 1/26 (2006.01)

C07C 37/72 (2006.01)

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 45/53 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2003 E 03783557 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **16.11.2005 EP 1594803**

54 Título: **Extracción de fenol de agua residual**

30 Prioridad:

20.11.2002 US 300356

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

11.02.2013

73 Titular/es:

**LUMMUS TECHNOLOGY INC. (100.0%)
1515 BROAD STREET
BLOOMFIELD NJ 07003-3096, US**

72 Inventor/es:

**PANDITRAO, SUNIL, S.;
KELKAR, AMIT;
RAM, SANJEEV;
GAMI, AJAY y
HILDRETH, JAMES, M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 395 269 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

Extracción de fenol de agua residual.

ANTECEDENTES

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de desechos acuosos, y particularmente a un método para retirar fenol de agua residual.

2. Antecedentes de la técnica

10 Diversos procedimientos químicos producen corrientes de agua residual que contienen fenol. Por ejemplo, en un procedimiento empleado comúnmente, se produce fenol mediante la peroxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno, que es escindido después a fenol y acetona. También se produce alfa-metilestireno (AMS), y puede ser recuperado como subproducto, o hidrogenado a cumeno y reciclado después al procedimiento del fenol. Las corrientes de agua residual de tal procedimiento contienen fenol disuelto, que debe ser retirado antes de que el agua residual se pueda descargar en el medio ambiente.

15 Se han usado diversos métodos en el pasado para retirar compuestos fenólicos (fenol y cresol) de corrientes de agua residual, que incluyen reacción química, adsorción con resinas y extracción líquido-líquido.

En los procedimientos de extracción, el agua que contiene fenol se trata con un extractante. Por regla general, el extractante es un disolvente que es inmisible en el agua, pero en el que el fenol se disuelve preferiblemente. El fenol se recupera posteriormente de la corriente del extractante. Se han empleado diversos extractantes, que incluyen benceno, tolueno, xileno, cumeno y otros líquidos aromáticos o alifáticos.

20 Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 3.963.610, de Hauschulz et al., describe un método para retirar fenol de agua residual usando cumeno como extractante. El cumeno se lava con carbonato de sodio acuoso y después con hidróxido de sodio para recuperar el fenol como fenato.

La patente de EE.UU. N° 6.071.409, de Bondy et al., describe un tratamiento de agua residual fenólica con éteres para la retirada y recuperación de compuestos fenólicos.

25 En un método convencional, el efluente acuoso que contiene fenol se trata con extracción por disolventes para retirar el fenol en un método de extracción de una sola etapa que incluye el reciclado del disolvente. El disolvente fresco se suministra por una cabeza de una columna superior de AMS, e incluye cumeno y otros hidrocarburos. El fenol es recuperado del disolvente por lavado cáustico y es reciclado después de vuelta al proceso.

30 Más particularmente, haciendo referencia ahora a la FIG. 1, se muestra un sistema 10 de la técnica anterior para la recuperación de fenol y acetona del producto de la oxidación y escisión del cumeno. Se conocen métodos y aparatos para oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno y escindir el hidroperóxido de cumeno a acetona y fenol. El efluente 11 de la escisión del hidroperóxido de cumeno contiene acetona, fenol y subproductos tales como cumeno, AMS y otros componentes (p.ej., benceno, tolueno, etilbenceno, butilbenceno). El efluente 11 es enviado a un divisor 12 que separa por fraccionamiento una corriente 13 de cabeza que contiene acetona, cumeno y AMS, y una corriente 14 de fondo que contiene fenol y algo de AMS. La corriente 14 de fondo es enviada a la columna 21 de destilación, en la que el AMS es separado como una corriente 22 de cabeza y el fenol y otros componentes más pesados son separados como una corriente 23 de fondo. La corriente 23 de fondo es enviada después a purificación adicional en la columna 24 de destilación, en la que el fenol purificado es separado como una corriente 25 de cabeza y los componentes más pesados son separados como una corriente 26 de fondo.

40 La corriente 13 de cabeza del divisor 12 es enviada al sistema 15 de destilación, en el que la acetona es separada como una corriente 16 de cabeza, y el cumeno y el AMS son separados como una corriente 17 de fondo. La corriente 17 de fondo es enviada al sistema 18 de destilación, que separa la mezcla cumeno-AMS por fraccionamiento en una corriente 19 de cabeza que contiene cumeno y otros componentes, y una corriente 20 de fondo que contiene AMS.

45 La corriente de cabeza del sistema 18 de destilación es enviada después al sistema 50 conocido en la técnica anterior para la recuperación de fenol de agua residual. Haciendo referencia ahora a la FIG. 2, la corriente 52 de agua residual es introducida en un tambor 51 de desfenolación primaria. La corriente de agua residual puede ser opcionalmente pretratada con ácido (p.ej., H₂SO₄) para convertir cualquier fenato presente en el agua en fenol, que puede ser retirado por el extractante hidrocarbonado. La corriente 19 que contiene cumeno y otros hidrocarburos es introducida en el tambor 51 y el agua desfenolada es descargada por medio de la corriente 53. La corriente del disolvente hidrocarbonado, que contiene una porción mayoritaria del fenol, es enviada por medio de la corriente 55 al tambor 56 de lavado cáustico. Se añade una solución cáustica (p.ej., NaOH acuoso al 20%) al tambor por medio de la corriente 57 para convertir el fenol de nuevo en un fenato (fenato de sodio) que es preferentemente soluble en agua, y posteriormente es retirado en la corriente 58 de agua. Una porción de la corriente 58 puede ser reciclada

opcionalmente a la corriente 57. La corriente de hidrocarburo es retirada por medio de la corriente 59. Una porción del disolvente hidrocarbonado es reciclada por medio de la corriente 54 de vuelta a la corriente 19. Otra porción 60 es enviada a un procesamiento adicional.

5 El documento US-A-4026791 describe un procedimiento para extraer fenol del agua residual producida durante el procedimiento de producción de fenol a partir de cumeno, en el que un disolvente hidrocarbonado entra en una columna de contacto que tiene una salida lateral que recicla el disolvente y lo mezcla con disolvente repuesto de vuelta, a través de un intercambiador de calor. Después vuelve a entrar en la columna de tratamiento, de tal modo que se usa el disolvente reciclado o gastado en la columna de tratamiento de agua residual.

10 Lo que se necesita es un método mejorado para extraer fenol de una corriente de agua residual que se pueda usar conjuntamente con un procedimiento para producir fenol y acetona a partir de cumeno.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para extraer el fenol del agua residual como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas de la invención se establecen en las reivindicaciones dependientes.

15 El método y sistema de la presente invención proporciona ventajosamente una recuperación de fenol del agua residual significativamente mejor que la del método conocido anteriormente.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Se describen en la presente memoria diversas realizaciones con referencia a los dibujos, en los que:

20 La FIG. 1 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema de la técnica anterior para la recuperación de fenol y acetona en un procedimiento de oxidación de cumeno, que incorpora un sistema para extraer fenol de una corriente de agua residual;

La FIG. 2 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema conocido para extraer fenol de agua residual;

La FIG. 3 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema para recuperar fenol y acetona en un procedimiento de oxidación de cumeno, que incorpora el sistema de la invención para extraer el fenol del agua residual; y,

25 La FIG. 4 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema de la presente invención para extraer el fenol del agua residual.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA(S) REALIZACION(ES) PREFERIDA(S)

30 Haciendo referencia ahora a la FIG. 3, se muestra un procedimiento 10A para la recuperación de fenol y acetona a partir del producto de la oxidación y escisión del cumeno. El procedimiento 10A incorpora el sistema 100 de recuperación de fenol de la presente invención. Los números similares a los de la FIG. 1 indican elementos similares. Como se puede ver, el sistema de recuperación de fenol emplea el fondo 17 corriente arriba de la columna 15 de refinado de acetona, en lugar de la cabeza 19 de corriente abajo del sistema 18 de recuperación de AMS. La columna de refinado de acetona separa la acetona en una corriente 16 de cabeza y componentes de ebullición más alta que incluyen AMS y cumeno en la corriente 17 de fondo. Esta nueva disposición proporciona la ventaja de un mayor flujo de disolvente hidrocarbonado corriente arriba, que elimina la necesidad de reciclar el disolvente en el sistema 100 de recuperación de fenol. Por tanto, sólo se usa hidrocarburo fresco como disolvente "de paso único" no reciclado, y es alcanzable un contenido de fenol más bajo del agua residual tratada. Disolvente hidrocarbonado "fresco" es el que no se ha usado aún en la etapa de contacto para recuperar fenol del agua residual. Disolvente hidrocarbonado "gastado" es el que ha sido puesto en contacto con el agua residual en la etapa de contacto.

40 Haciendo referencia a la FIG. 4, se ilustra un diagrama de flujo del sistema 100 para la recuperación de fenol de una corriente de agua residual. El sistema 100 incluye un aparato de extracción con disolventes en el que el agua residual es puesta en contacto con un disolvente orgánico en el que el fenol se disuelve preferentemente. Preferiblemente, el disolvente hidrocarbonado fresco procede de los fondos (corriente 17) de una columna de refinado de acetona, como se describe anteriormente. La corriente 17 incluye cumeno, alfa-metilestireno ("AMS"), cantidades menores de otros compuestos aromáticos y acetona, y algo de agua, y es introducida en un depósito 110 de decantación en el que el agua se asienta en el fondo y es extraída como una purga 112 acuosa. Los compuestos orgánicos, es decir, cumeno y AMS, son transferidos por medio de la corriente 111 al tambor 130 de lavado por disolvente, en el que se añade condensado de agua por medio de la corriente 113. Las trazas de fenato y/o acetona arrastrados son retirados por lavado con agua residual en la corriente 115. El lavado por disolvente se realiza generalmente a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C, preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 45°C.

50 El disolvente hidrocarbonado fresco lavado es transferido después por medio de la corriente 114 a la columna 140 de extracción de fenol, que funciona en un modo contracorriente. El agua residual que contiene fenol es introducida en la parte superior de la columna 140 por medio de la corriente 116 y se mueve hacia abajo. La columna 140 es preferiblemente una columna rellena que contiene uno o más lechos de relleno. El contenido de fenol del agua

5 residual está generalmente por encima de 1.000 ppm, y oscila típicamente de aproximadamente 5.000 ppm a 10.000 ppm. El agua residual puede ser pretratada opcionalmente con ácido (p.ej., H₂SO₄) para convertir cualquier fenato en fenol, que es retirado después por el disolvente hidrocarbonado. El disolvente, que incluye cumeno y AMS lavados, entra en el fondo de la columna 140 y sube hacia arriba a causa de su menor densidad. El agua residual efluente, de la que el fenol es retirado, es extraída por medio de la corriente 117, y puede tener típicamente un contenido de fenol residual de no más que aproximadamente 100 ppm. La extracción del fenol con disolventes a contracorriente se realiza preferiblemente a una temperatura que oscila de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C, más preferiblemente de aproximadamente 35°C a aproximadamente 40°C.

10 El disolvente gastado, que contiene el fenol extraído, es transferido por medio de la corriente 118 al tambor 120 de lavado cáustico. Se añade una solución cáustica de hidróxido de sodio (p.ej. 20% en peso de NaOH) por medio de la corriente 119. Al menos la mayor parte del fenol presente en el disolvente hidrocarbonado gastado reacciona con el cáustico para producir un fenato (p.ej. fenato de sodio), que es extraído después en una corriente 121 acuosa que contiene fenato. El disolvente hidrocarbonado gastado, que contiene principalmente cumeno y AMS, es extraído del tambor 120 de lavado cáustico por medio de la corriente 122. Preferiblemente, todo el disolvente hidrocarbonado gastado es enviado para recuperación adicional, es decir, el sistema 18 de recuperación de AMS. Ninguna porción del disolvente hidrocarbonado gastado es reciclada para la desfenolación del agua residual en la columna 140.

15 El Ejemplo y Ejemplo Comparativo a continuación ilustran, respectivamente, el sistema de la presente invención y un sistema conocido anteriormente, y demuestran la superioridad del sistema de la presente invención.

Ejemplo

20 Se construyó un balance de masas para un sistema como el mostrado en las FIGS. 3 y 4 para la recuperación de fenol de agua residual. Se empleó un equipo de procesamiento convencional. El balance de masas expuesto en la Tabla 1 incluye caudales de masa en kg/h y porcentajes en peso de la composición en paréntesis. Se inspeccionan las siguientes corrientes:

111 - corriente de disolvente hidrocarbonado introducida en el depósito 130 de lavado de disolvente.

25 114 - corriente de disolvente hidrocarbonado del depósito 130 de lavado y que fluye hacia la columna 140 de extracción por disolventes a contracorriente.

118 - corriente de disolvente hidrocarbonado que sale de la columna 140 de extracción por disolventes con fenol extraído.

116 - corriente de agua residual que contiene fenol introducida en la columna 140 de extracción por disolventes.

30 117 - corriente de agua residual desfenolada que sale de la columna de extracción por disolventes.

TABLA 1

| | 111 | 114 | 118 | 116 | 117 |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Otros comp. aromáticos * | 46,7 (0,30%) | 46,7 (0,30%) | 46,7 (0,29%) | --- | --- |
| AMS | 3.767,9 (23,84%) | 3.767,9 (23,84%) | 3.767,9 (23,65%) | --- | --- |
| Agua | --- | --- | --- | 16.518,4 (94,95%) | 16.518,4 (95,68%) |
| Acetona | 8,40 (0,05%) | 8,4 (0,05%) | 8,4 (0,05%) | 86,4 (0,50%) | 86,4 (0,50%) |
| Fenol | --- | --- | 132,1 (0,83%) | 133,5 (0,77%) | 1,38 (0,01%) |
| Cumeno | 11.979,3 (75,81%) | 11.979,3 (75,81%) | 11.979,3 (75,18%) | --- | --- |
| Fenato de Na | --- | --- | --- | --- | --- |
| Otros ** | 0,10 (<0,001%) | 0,10 (<0,001%) | 0,10 (<0,001%) | 657,8 (3,78%) | 657,8 (3,81%) |
| Total | 15.802,4 (100,00%) | 15.802,4 (100,00%) | 15.934,4 (100,00%) | 17.396,1 (100,00%) | 17.263,9 (100,00%) |

* Benceno, tolueno, etilbenceno, butilbenceno. ** Diversas sales y otros componentes.

Como se puede ver, el contenido de fenol de la corriente de agua residual es reducido de 0,77% (7.700 ppm) a 0,01% (100 ppm).

Ejemplo Comparativo

Se construyó un balance de masas para un sistema como el mostrado en las FIGS. 1 y 2 para la recuperación de fenol de agua residual. Se empleó un equipo de procesamiento convencional. El balance de masas expuesto en la Tabla 2 incluye caudales de masa en kg/h y porcentajes en peso de la composición en paréntesis. Se inspeccionan las siguientes corrientes:

19 - disolvente hidrocarbonado en cabeza de la columna superior de AMS (porción del reflujo).

54 - corriente de reciclado del disolvente hidrocarbonado del depósito 56 de lavado cáustico.

55 - corriente de disolvente hidrocarbonado que sale del depósito 51 de extracción por disolventes con fenol extraído.

52 - corriente de agua residual que contiene fenol introducida en el depósito 51 de extracción por disolventes.

53 - corriente de agua residual desfenolada que sale del depósito 51 de extracción por disolventes.

TABLA 2

| | 19 | 54 | 55 | 52 | 53 |
|--------------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Otros comp. aromáticos * | 13,2 (26,04%) | 10.312,5 (32,5%) | 10.325,7 (32,40%) | --- | --- |
| AMS | --- | --- | --- | --- | --- |
| Agua | --- | --- | --- | 10.604,1 (95,68%) | 10.604,1 (96,46%) |
| Acetona | 1,4 (2,76%) | 321,1 (1,01%) | 323,4 (1,01%) | 45,5 (0,41%) | 44,6 (0,41%) |
| Fenol | --- | 15,9 (0,05%) | 113,6 (0,36%) | 108,9 (0,98%) | 11,2 (0,10%) |
| Cumeno | 30,4 (59,96%) | 16.675,2 (52,55%) | 16.696,6 (52,38%) | --- | 9,0 (0,08%) |
| Fenato de Na | --- | --- | --- | --- | --- |
| Otros ** | 5,7 (11,24%) | 4.408 (13,89%) | 4413,6 (13,85%) | 324,2 (2,93%) | 324,2 (2,95%) |
| Total | 50,7 (100,00%) | 31.732,7 (100,00%) | 31.872,9 (100,00%) | 11.082,7 (100,00%) | 10.993,1 (100,00%) |

* Benceno, tolueno, etilbenceno, butilbenceno. ** Diversas sales y otros componentes.

Como se puede ver a partir de la TABLA 1 y la TABLA 2, el agua residual desfenolada (corriente 117) del sistema de la presente invención contiene sólo 0,01% de fenol, es decir, 100 ppm. La corriente 53 de agua residual desfenolada del método anterior contiene 0,1% de fenol, es decir, 1.000 ppm. El método conocido anteriormente requiere un alto volumen de reciclado del disolvente extractante. Sin embargo, el disolvente lavado con el cáustico (corriente 54 de reciclado) aún conserva una cantidad en equilibrio de 0,05% de fenol (500 ppm) que limita la eficacia de la desfenolación del agua residual. En contraste con el sistema conocido anteriormente, el sistema de la presente invención es incorporado corriente arriba del sistema de recuperación de AMS, e incluye un sistema disolvente no reciclado "de paso único". La ubicación corriente arriba proporciona acceso a una gran cantidad de hidrocarburo fresco de los fondos de la columna de refinado de acetona, para uso como disolvente extractante, eliminando de este modo la necesidad de reciclado del disolvente dentro del sistema de desfenolación del agua residual. Por tanto, el método de la presente invención consigue resultados significativamente mejores.

Aunque la descripción anterior contiene muchos detalles precisos, estos detalles precisos no deben ser interpretados como limitaciones en el alcance de la invención, sino meramente como ejemplificaciones de las realizaciones preferidas de la misma. Los expertos en la técnica concebirán muchas otras posibles variaciones que están dentro del alcance de la invención, definida por las reivindicaciones adjuntas a la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para extraer fenol de agua residual, que comprende:
- 5 a) poner en contacto una corriente de agua residual que contiene fenol con un disolvente hidrocarbonado fresco, siendo dicho disolvente hidrocarbonado una porción hidrocarbonada de una corriente de fondo de una columna de refinado de acetona, para producir una corriente de agua residual desfenolada y un disolvente hidrocarbonado gastado; y
- b) transportar al menos algo del disolvente hidrocarbonado gastado a un sistema de recuperación de alfa-metilestireno corriente debajo de dicha columna de refinado de acetona sin reciclar ninguna porción del disolvente hidrocarbonado gastado a la etapa a) de contacto.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, que comprende uno de los siguientes (i) - (vi):
- (i) en donde el disolvente hidrocarbonado gastado producido en la etapa (a) de contacto contiene fenol y el método incluye además la etapa de:
- retirar una mayor parte del fenol del disolvente hidrocarbonado gastado antes de la etapa (b) de transporte; o
- 15 (ii) en donde el disolvente hidrocarbonado fresco es lavado con agua antes de que contacte con la corriente de agua residual que contiene fenol; o
- (iii) en donde el disolvente hidrocarbonado fresco contiene cumeno y alfa-metilestireno; o
- (iv) en donde el agua residual es pretratada con ácido antes de la etapa (a) de contacto para convertir los fenatos en fenol; o
- (v) en donde la etapa (a) de contacto se realiza en una columna que contiene al menos un lecho relleno; o
- 20 (vi) en donde la etapa (a) de contacto se realiza a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C.
3. El método de la reivindicación 2, parte (i), en donde la etapa de retirar una mayor parte del fenol comprende lavar el disolvente hidrocarbonado gastado que contiene fenol con una solución acuosa cáustica.
4. El método de la reivindicación 3, en donde la solución acuosa cáustica comprende hidróxido de sodio al 20%.
- 25 5. El método de cualquiera de la reivindicación 2, parte (i), la reivindicación 2, parte (v), la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en donde la etapa (a) de contacto se realiza en un modo a contracorriente.

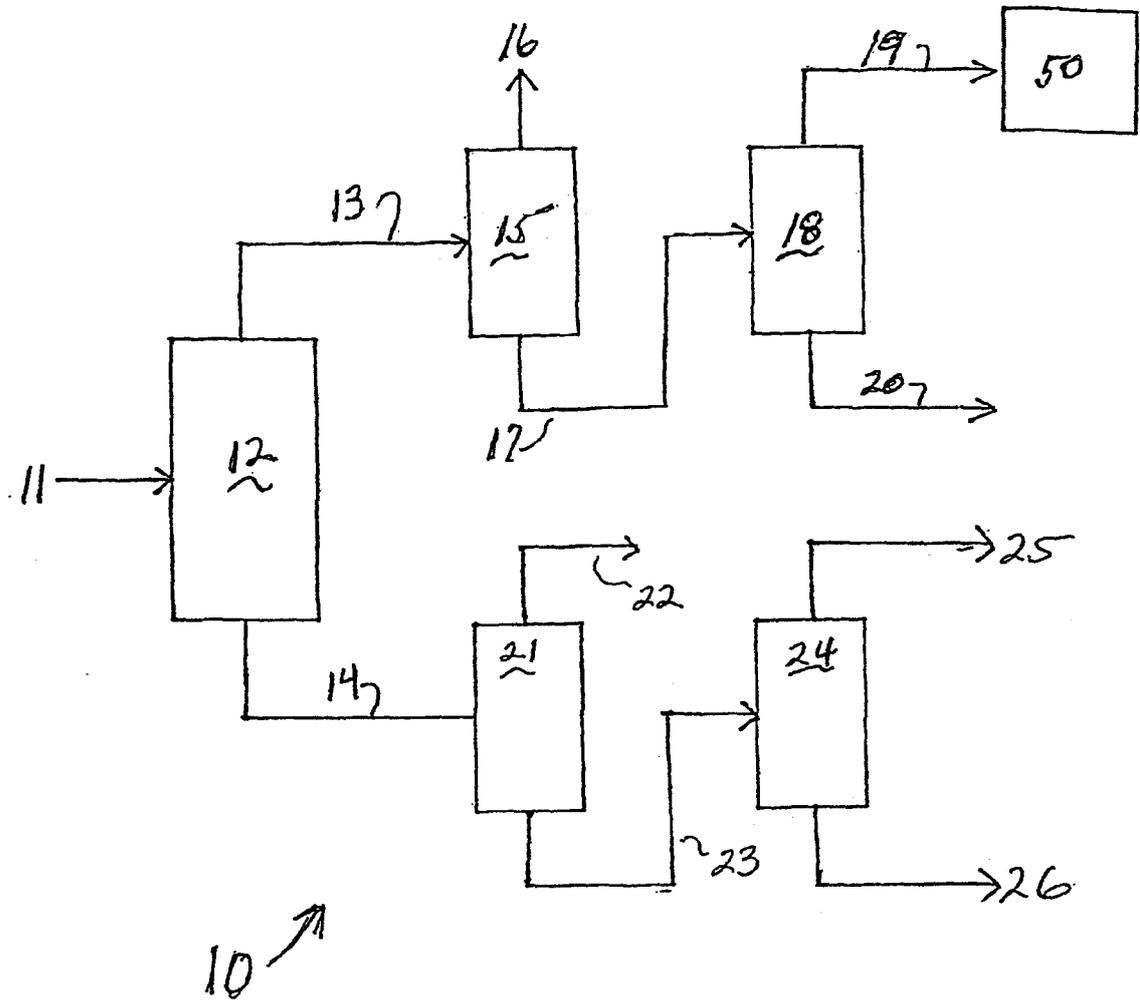


FIG. 1

(TÉCNICA ANTERIOR)

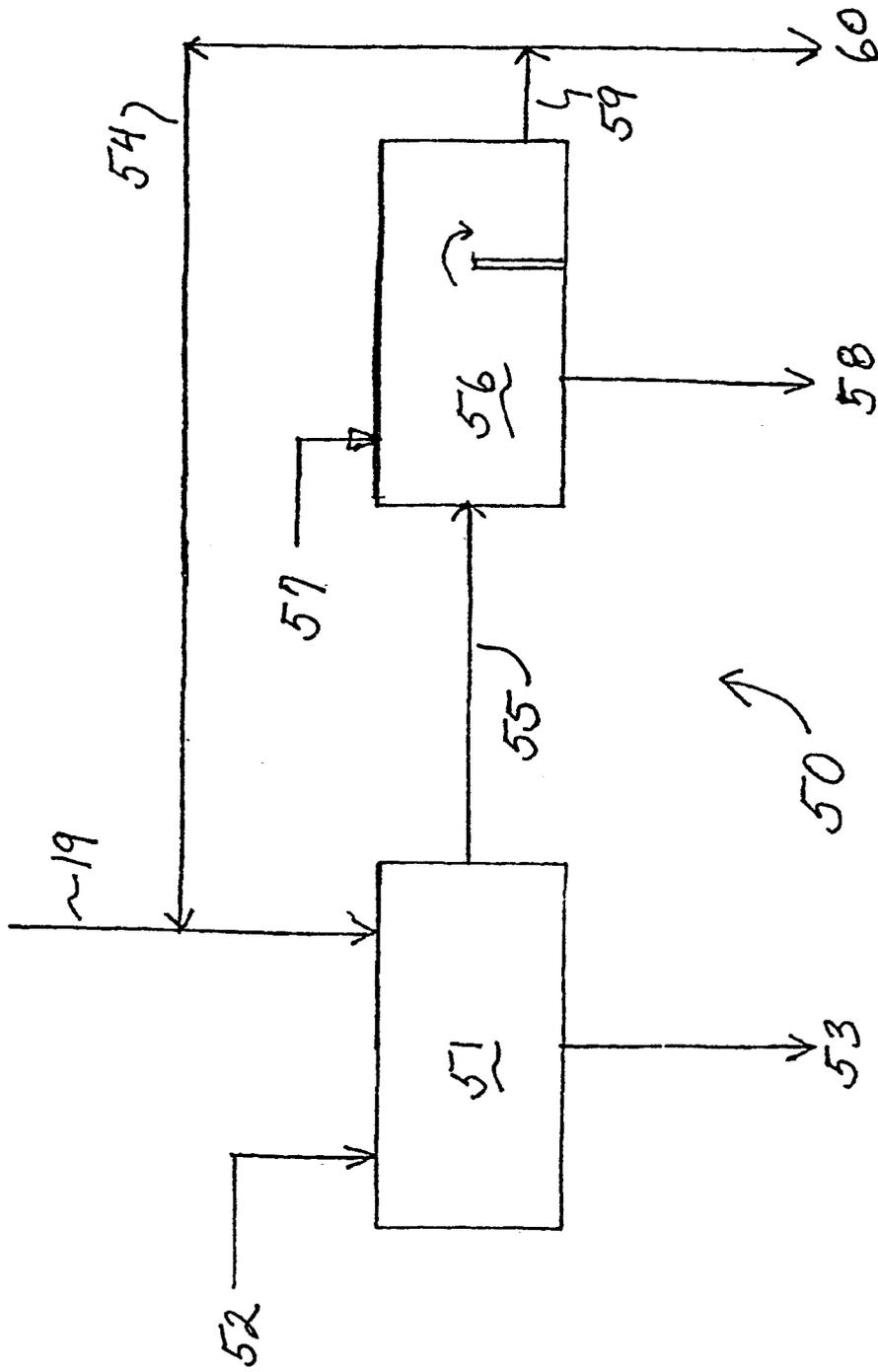


FIG. 2
(TÉCNICA ANTERIOR)

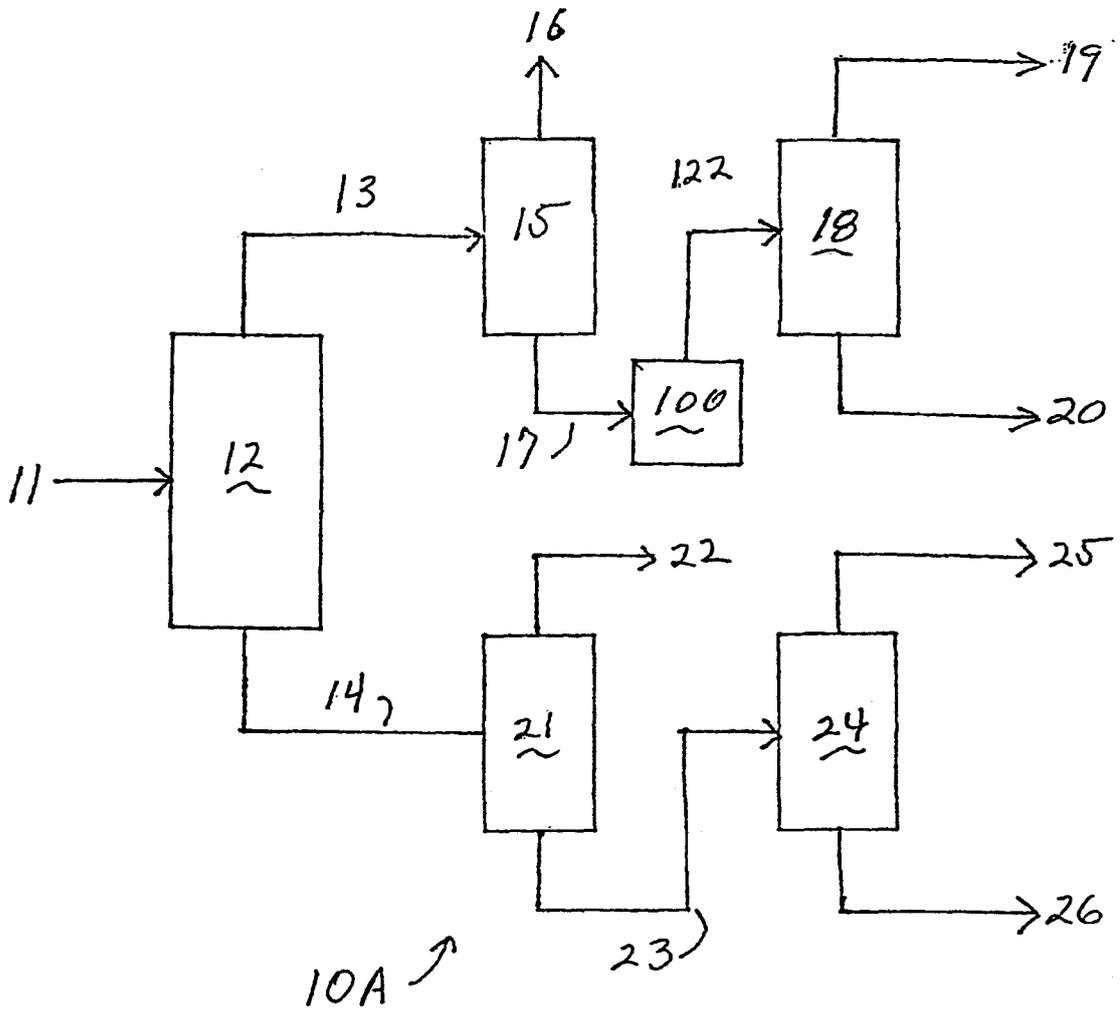


FIG. 3

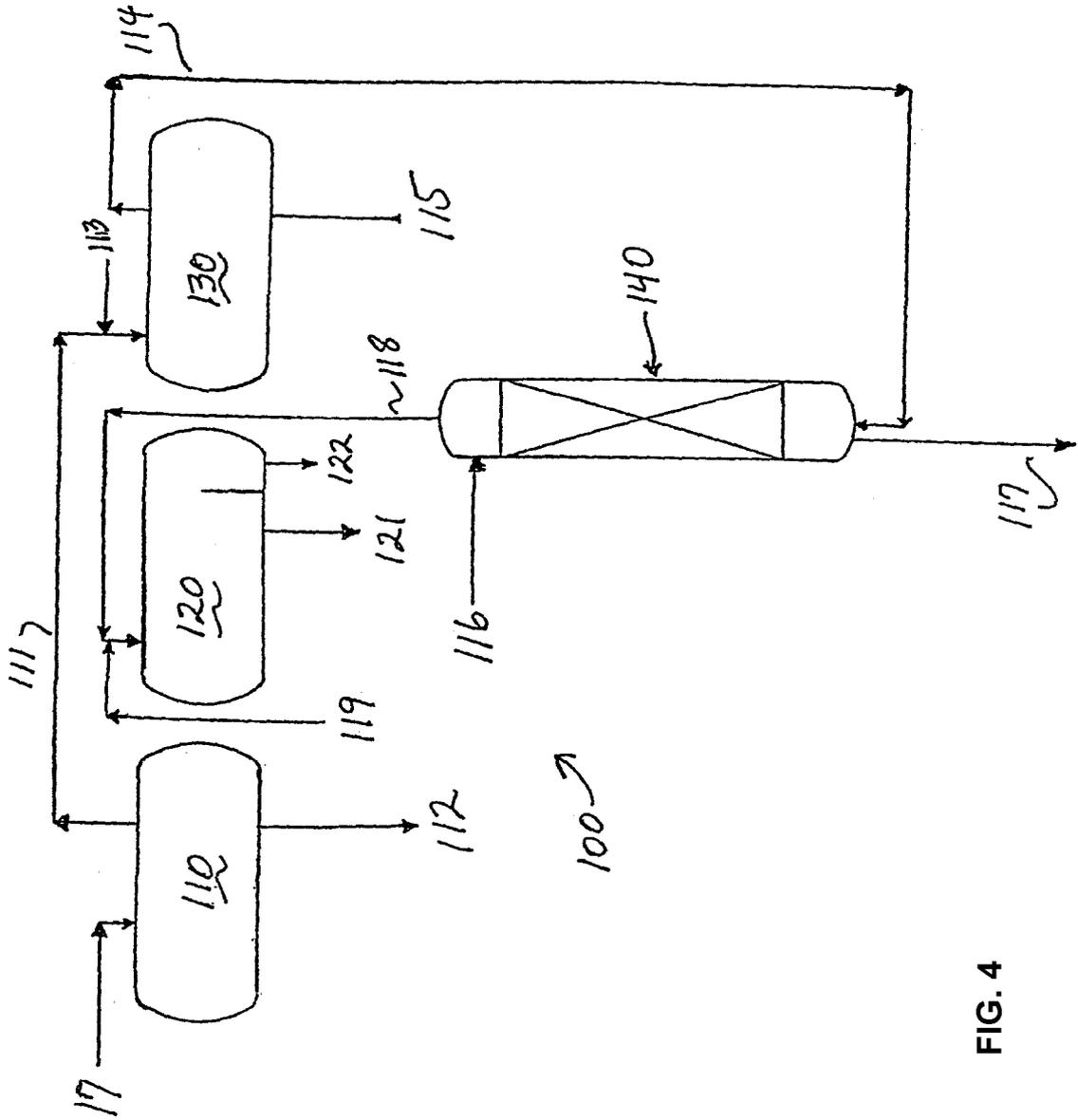


FIG. 4