

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 661**

51 Int. Cl.:

C02F 1/02 (2006.01)

C02F 9/00 (2006.01)

C07C 201/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2005 E 05006943 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1593654**

54 Título: **Procedimiento para el procesamiento de aguas residuales que contienen nitrocompuestos aromáticos**

30 Prioridad:

10.04.2004 DE 102004017628

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

08.07.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**KNAUF, THOMAS, DR.;
VON GEHLEN, FRANZ-ULRICH;
DOHMEN, WOLFGANG y
SCHMIEDLER, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 411 661 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

Procedimiento para el procesamiento de aguas residuales que contienen nitrocompuestos aromáticos

La invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento de aguas residuales alcalinas que se generan en el lavado de nitrobenzono bruto mediante descomposición térmica a presión (DTP).

5 Estas aguas residuales alcalinas contienen habitualmente, además de agua, cantidades residuales de benceno y nitrobenzono, así como compuestos nitrohidroxiaromáticos. Se citan como ejemplos los siguientes compuestos nitrohidroxiaromáticos, que también pueden presentarse en forma de sus sales hidrosolubles: mono-, di- y trinitrofenoles, mono-, di- y trinitrocresoles, mono-, di- y trinitrorresorcinas, mono-, di- y trixilenoles. Pueden tenerse en consideración como formadores de sales todos los metales que son capaces de formar sales hidrosolubles con los compuestos nitrohidroxiaromáticos. Se citan preferiblemente los metales alcalinos, por ejemplo, litio, sodio, potasio y rubidio.

10 Se describe en las siguientes patentes el procedimiento básico de la DTP para el tratamiento de aguas residuales que contienen nitrocompuestos aromáticos. En el documento EP 0.005.203 A2, se describe un procedimiento para el procesamiento de aguas residuales que contienen compuestos nitrohidroxiaromáticos en el que las aguas residuales se tratan con exclusión de aire y oxígeno a una presión de 5-25 MPa y a una temperatura de 150-500°C.

15 En el documento EP 0.503.387 A1, se ha descrito un procedimiento similar, pero que se caracteriza porque el agua residual alcalina en cuestión se procesa mediante adición de ácido nítrico y posterior tratamiento en intervalos de temperatura de 180-350°C y un intervalo de presión de 4-25 MPa.

Sin embargo, ambos procedimientos presentan desventajas notables.

20 El documento EP 0.005.203 A2 no describe la retirada de hidrocarburos orgánicos como benceno o nitrobenzono que se producen en un proceso de nitración adiabática correspondiente del estado de la técnica. La purificación del agua residual según las enseñanzas del documento EP 0.005.203 A2 es por tanto insuficiente o el consumo de lejía de sosa en la DTP es muy alto.

25 En el documento EP 0.503.387 A1, no se logra la descomposición completa del nitrobenzono, de modo que es necesario un tratamiento adicional del agua residual. Además, el nitrobenzono contenido en el agua residual se descompone en la DTP y se reduce por tanto el rendimiento conseguido. La presencia de ácido nítrico en la DTP necesaria según las enseñanzas del documento EP 0.503.387 A1 impulsa al alza además los costes del proceso en dos aspectos: por un lado por el consumo de ácido nítrico y por otro lado por las altas tensiones del material y los altos costes de inversión ligados a ellas para un reactor de tubo revestido de titanio. Una desventaja adicional no descrita es también la necesidad de tener que neutralizar el agua residual alcalina descrita antes de la adición del ácido nítrico, lo que puede realizarse eventualmente con el equivalente correspondiente de ácido nítrico.

30 El objetivo de la presente invención era por tanto poner a disposición un procedimiento sencillo y económico para el procesamiento de las aguas residuales alcalinas que se generan en el lavado del nitrobenzono bruto producido mediante nitración adiabática del benceno. A este respecto, el procedimiento debe ser realizable mediante bajos costes de inversión (es decir, renuncia a aparatos revestidos con titanio en la DTP), presentar un bajo consumo de NaOH y al mismo tiempo presentar una alta eficacia de purificación.

35 La invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento de las aguas residuales alcalinas que se generan en el lavado del nitrobenzono bruto, en el que el nitrobenzono bruto

a) se produce mediante nitración adiabática de benceno con ácido sulfonítrico, y a continuación

40 b) se lava con un lavado ácido, y a continuación

c) se lava con un lavado alcalino, obteniéndose un agua residual alcalina que contiene benceno a concentraciones de 100 a 3.000 ppm y nitrobenzono a concentraciones de 1.000 a 10.000 ppm,

caracterizado porque

45 d) a continuación se separa el benceno y/o nitrobenzono presentes no disueltos del agua residual alcalina de la etapa c), y

e) a continuación se elimina el benceno y/o nitrobenzono residuales del agua residual alcalina de la etapa d) por arrastre, y

f) a continuación se calienta a temperaturas de 150 a 500°C a sobrepresión el agua residual alcalina de la etapa d) o e) con exclusión de oxígeno.

50 La nitración de benceno a nitrobenzono en la etapa a) se realiza habitualmente a este respecto según el procedimiento del estado de la técnica, por ejemplo, según el documento EP 0.436.443 A2.

El nitrobenzeno bruto producido en la etapa a) se lava a continuación con un lavado ácido en la etapa b). Preferiblemente, se ajusta a este respecto una concentración ácida de 0,5 a 2% en peso de ácido sulfúrico, referida a la fase acuosa.

5 A continuación, se lava el nitrobenzeno bruto de la etapa c) con un lavado alcalino. Preferiblemente, se ajusta a este respecto un valor de $\text{pH} \geq 9$, con especial preferencia de 10 a 14. El agua residual alcalina así obtenida contiene benceno a concentraciones de 100 a 3.000 ppm, preferiblemente de 100 a 1.000 ppm y nitrobenzeno a concentraciones de 1.000 a 10.000 ppm, preferiblemente de 1.200 a 8.000 ppm. El agua residual contiene además habitualmente compuestos nitrohidroxiaromáticos a una concentración de 2.000 a 25.000 ppm. El agua residual alcalina así obtenida se vuelve a procesar entonces en las etapas d) a f).

10 En la etapa d), se separa el benceno y/o nitrobenzeno presentes no disueltos contenidos todavía del agua residual alcalina. El benceno y/o nitrobenzeno así separado se vuelven a alimentar entonces preferiblemente al proceso de nitración o al nitrobenzeno bruto. La separación del nitrobenzeno presente no disuelto puede realizarse a este respecto mediante un separador, decantador u otros aparatos de separación de fases. Preferiblemente, se utiliza un decantador. Preferiblemente, se obtiene en la etapa d) un agua residual alcalina que contiene benceno a concentraciones de 100 a 1.000 ppm y nitrobenzeno a concentraciones de 1.200 a 3.000 ppm.

15 Se elimina del agua residual alcalina obtenida en la etapa d) el benceno y eventualmente nitrobenzeno residuales por arrastre. El arrastre se realiza a este respecto preferiblemente en una columna de destilación por arrastre mediante arrastre de las cantidades residuales de benceno y nitrobenzeno con vapor de agua por la cabeza. Los vapores que contienen benceno y nitrobenzeno producidos se reciclan entonces preferiblemente al lavado alcalino de la etapa c).
20 Puede controlarse la disfunción de la columna de destilación mediante dispositivos de seguridad redundantes. Preferiblemente, se obtiene en la etapa e) un agua residual alcalina que contiene benceno solo a concentraciones de hasta 10 ppm y nitrobenzeno a concentraciones de hasta 10 ppm.

25 En la etapa f), se calienta a temperaturas de 150 a 500°C, preferiblemente de 250 a 350°C, con especial preferencia de 270 a 290°C y con sobrepresión, el agua residual alcalina obtenida en la etapa e), que no está cargada con sales orgánicas de compuestos nitrohidroxiaromáticos, con exclusión de oxígeno. También es posible calentar las aguas residuales en atmósfera de gas inerte o a una presión inicial de gas inerte de por ejemplo 0,01 a 10 MPa. Son adecuados como gases inertes, por ejemplo, nitrógeno y/o argón. Según la temperatura y eventualmente la presión inicial de gas inerte, se ajustan en el calentamiento de las aguas residuales preferiblemente presiones absolutas en el intervalo de 5 a 35 MPa, con especial preferencia de 5 a 20 MPa y con muy especial preferencia de 7 a 13 MPa. El calentamiento del agua residual alcalina y la descomposición térmica a presión de los componentes orgánicos como benceno, nitrobenzeno y compuestos nitrohidroxiaromáticos se realiza habitualmente a este respecto durante 5 a 120 min, preferiblemente de 15 a 30 min.

30 Las piezas de la instalación de DTP pueden fabricarse a este respecto por ejemplo de acero 1.4571 relativamente económico. No es necesario un recubrimiento de titanio de las piezas en contacto con el agua residual. El agua residual así tratada atraviesa a continuación preferiblemente un dispositivo de seguridad en el que se comprueba el contenido de fenolatos y puede suministrarse entonces por ejemplo a una instalación de clarificación biológica.

35 Mediante el arrastre de la etapa e), pueden disminuirse con el procedimiento según la invención el benceno y nitrobenzeno a contenidos ≤ 2 ppm. Con el procedimiento según la invención, pueden disminuirse también los compuestos nitrohidroxiaromáticos en la DTP a contenidos < 10 ppm, preferiblemente < 5 ppm.

40 Se prefiere practicar el procedimiento según la invención de modo que entre las etapas d) o e) y la etapa f) se compruebe en un dispositivo de seguridad la concentración de compuestos aromáticos en el agua residual alcalina, para evitar el posible riesgo de explosión en la DTP. Para ello, se realiza preferiblemente en el lavado alcalino de la etapa c) un control de la fase separada (control de que la fase acuosa retirada esté exenta en gran medida de componentes orgánicos); en la separación de benceno y nitrobenzeno de la etapa d), un control de la fase separada, así como del valor de pH y/o control de la densidad, y eventualmente después de la etapa e), adicionalmente un control por FID (detector de ionización de llama).

45 Pueden mezclarse también aguas residuales que contienen anilina y compuestos aminohidroxiaromáticos, que se producen por ejemplo en la preparación de anilina, con las aguas residuales alcalinas del lavado de nitrobenzeno bruto. Estas aguas residuales de la preparación de anilina contienen a este respecto preferiblemente hidrocarburos alifáticos y aromáticos a concentraciones de 1 a 10 ppm, así como fenoles y sus sales a concentraciones de 200 a 1500 ppm.

50 El procedimiento según la invención presenta las siguientes ventajas: ya que se eliminan en gran medida del agua residual alcalina en la etapa d) el benceno y/o nitrobenzeno y en la etapa e) el benceno y/o nitrobenzeno residuales, se consume menos NaOH en la DTP de la etapa f). Correspondientemente, se minimizan el consumo de NaOH en el procedimiento y la pérdida de benceno y nitrobenzeno mediante descomposición en la DTP. Por el menor empleo de NaOH, se consigue al mismo tiempo que no deban utilizarse materiales altamente resistentes a la corrosión para las piezas de la instalación de DTP. Puesto que en la DTP deben degradarse en total menos componentes orgánicos, a causa de la separación previa de benceno y nitrobenzeno, resulta finalmente también una mayor capacidad de la DTP y

mejores purezas del agua residual así procesada. Las aguas residuales tratadas mediante el procedimiento según la invención pueden alimentarse por tanto sin dilución directamente a una instalación de clarificación biológica.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo del documento EP 0.005.203 A2)

5 Se llena un autoclave de 1 l purgado con nitrógeno con agitador, sensor de presión y temperatura con 1200 ml de un agua residual acuosa alcalina de un proceso de nitración adiabática. A continuación, se aplica nitrógeno a una presión de 3 MPa. Se calienta entonces a 300°C y se mantiene durante 15 minutos a la temperatura de reacción de 300°C (DTP). La presión aumenta en este sentido a 11,4 MPa. Después de enfriar, se extrae el agua residual y se analiza. En la Tabla 1, se indican los valores de análisis de contenidos de distintas sustancias orgánicas antes y después de la descomposición térmica a presión (DTP).
10

Tabla 1

Contenido	Antes de la DTP	Después de la DTP
Sales de sodio de mono-, di- y trinitrofenoles	3100 ppm	2,6 ppm
Hidróxido de sodio	0,25% en peso	0,12% en peso
Sulfato de sodio	0,5% en peso	0,5% en peso
Nitrato de sodio	1,8% en peso	2,1% en peso
Nitrito de sodio	0,04% en peso	0,05% en peso
Carbonato de sodio	0,05% en peso	0,2% en peso

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo del documento EP 0.503.387 A1)

15 Se trata un agua residual con la composición dada en la Tabla 2 en las siguientes condiciones de reacción en un reactor de tubo:

- temperatura de reacción: 280 a 290°C
- presión: 9,5 Mpa
- adición de ácido nítrico: 1,5% en peso referido al peso del agua residual
- tiempo de residencia: 5 min.

20

Tabla 2

Análisis del agua residual	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Contenido de TOC (TOC: carbono orgánico total)	355 mg/l	17 mg/l
Nitrobenceno	2000 mg/l	6 mg/l
2,6-Dinitrofenol	53 mg/l	<100 ppb
2,4-Dinitrofenol	485 mg/l	<100 ppb
Ácido pícrico	117 mg/l	<50 ppm

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

25 Se lava el nitrobenceno bruto de la nitración adiabática de benceno en primer lugar con un lavado ácido y a continuación con un lavado alcalino con la adición de lejía de sosa (al 50%) en un recipiente agitador. Después, se separa la mezcla en un primer recipiente de separación conectado a continuación debido a las diferencias de densidad en una fase orgánica (nitrobenceno bruto) y una fase acuosa (agua residual alcalina, líquido de desecho). El agua residual alcalina está saturada con nitrobenceno y presenta la composición dada en la Tabla 3. El agua residual alcalina se lleva a

5 continuación a otro recipiente de separación. En este recipiente de separación, se depositan el nitrobenceno y benceno no disueltos en el fondo del recipiente de separación y se separan mediante separación de fases. El agua residual alcalina de este recipiente de separación se mezcla con agua residual del procesamiento de anilina y se conduce para tratamiento adicional a una descomposición térmica a presión. En la Tabla 3, se dan los datos de análisis de la composición del agua residual alcalina antes del primer recipiente de separación, después del primer recipiente de separación (y después del mezclado de las aguas residuales del procesamiento de anilina), así como después de la DTP.

Tabla 3

Contenido	Antes del primer recipiente de separación	Después del primer recipiente de separación	Después de la DTP
Nitrobenceno	4846 ppm	2538 ppm	182 ppm
Benceno	357 ppm	183 ppm	1 ppm
Nitrofenolato	13568 ppm	13508 ppm	<5 ppm
NaOH	1,7% en peso	1,7% en peso	0,9% en peso
Valor de pH	13,7	13,4	10,4
Aminofenolato	0	1241 ppm	<5 ppm

10 La DTP se practica a 10 MPa y 290°C con un tiempo de residencia de 30 minutos con una distribución de tiempos de residencia estrecha.

Ejemplo 4 (ejemplo según la invención)

15 Se lava el nitrobenceno bruto de la nitración adiabática de benceno en primer lugar con un lavado ácido y a continuación con un lavado básico con adición de lejía de sosa (al 32%) en un recipiente agitador. Después, se separa la mezcla en un primer recipiente de separación conectado a continuación debido a las diferencias de densidad en una fase orgánica (nitrobenceno bruto) y una fase acuosa (agua residual alcalina, líquido de desecho). El agua residual alcalina está saturada con nitrobenceno y presenta la composición dada en la Tabla 4. El agua residual alcalina se lleva a continuación a otro decantador. En este decantador, se depositan el nitrobenceno y benceno no disueltos en el fondo del recipiente de separación y se separan mediante separación de fases. Después, se alimenta el líquido de desecho a una columna de destilación por arrastre accionada con vapor directo, en la que se destilan por la cabeza nitrobenceno y benceno. El agua residual alcalina del fondo de la columna tiene la composición dada en la Tabla 4 y se lleva a descomposición térmica a presión para procesamiento adicional. En una corriente parcial, se controla analíticamente a este respecto mediante FID la presencia de nitrobenceno y benceno.

Tabla 4

Contenido	Antes del primer recipiente de separación	Después del primer recipiente de separación	Después de la columna de destilación	Después de la TDP
Nitrobenceno	6250 ppm	1830 ppm	< 2 ppm	< 1 ppm
Benceno	435 ppm	155 ppm	< 1 ppm	No detectable
Nitrofenolato	12250 ppm	12150 ppm	11850 ppm	<5 ppm
NaOH	1,0% en peso	1,0% en peso	0,9% en peso	0,6% en peso
Valor de pH	13	13	13	9,8

25 La DTP se practica a 11 MPa y 275°C con un tiempo de residencia de 30 minutos y con una distribución de tiempos de residencia estrecha. El agua residual tiene después de la DTP la composición indicada en la Tabla 4 puede llevarse directamente a una instalación de clarificación biológica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el procesamiento de aguas residuales alcalinas que se generan en el lavado de nitrobenzeno bruto, en el que el nitrobenzeno bruto
- 5 a) se produce mediante nitración adiabática de benceno con ácido sulfonítrico, y a continuación
- b) se lava con un lavado ácido, y a continuación
- c) se lava con un lavado alcalino, obteniéndose un agua residual alcalina que contiene benceno a concentraciones de 100 a 3.000 ppm y nitrobenzeno a concentraciones de 1.000 a 10.000 ppm,
- caracterizado porque
- 10 d) a continuación se separa el benceno y/o nitrobenzeno presentes no disueltos del agua residual alcalina de la etapa c), y
- e) a continuación se elimina el benceno y/o nitrobenzeno residuales del agua residual alcalina de la etapa d) por arrastre, y
- f) a continuación se calienta a temperaturas de 150 a 500°C a sobrepresión el agua residual alcalina de la etapa d) o e) con exclusión de oxígeno.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el arrastre de la etapa e) se realiza con vapor de agua.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el calentamiento del agua residual alcalina de la etapa f) se realiza a presiones absolutas de 5 a 35 MPa.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agua residual alcalina obtenida en las etapas d) o e) se combina con aguas residuales que contienen anilina o compuestos aminohidroxiaromáticos y a continuación se calientan conjuntamente en la etapa f).
- 20