

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 276**

51 Int. Cl.:

C07C 201/08 (2006.01)

C01B 21/40 (2006.01)

C02F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10796007 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2512993**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de gases de escape que contienen NOx procedentes de aguas residuales de instalaciones de nitración**

30 Prioridad:

16.12.2009 EP 09179507

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

24.02.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FRITZ, RÜDIGER;
HEMPEL, RENATE;
ZÖLLINGER, MICHAEL;
ALLARDT, HOLGER y
REETZ, REINER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 444 276 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 tratamiento de gases de escape que contienen NO_x procedentes de aguas residuales de instalaciones de nitración

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de proceso alcalinas que contienen nitrito procedentes de la nitración de compuestos aromáticos, en el que el agua residual de proceso alcalina se acidifica mediante adición de ácidos y se trata el gas de escape que se desprende de las aguas residuales de proceso acidificadas, que contiene óxidos de nitrógeno.

10 Los nitrocompuestos aromáticos tales como mono- y dinitrotolueno se producen habitualmente mediante nitración de los compuestos aromáticos correspondientes por medio de una mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico concentrado, que se denomina como ácido sulfonítrico. A este respecto se genera una fase orgánica que contiene el producto bruto de la nitración, y una fase acuosa que contiene esencialmente ácido sulfúrico, agua de reacción y agua introducida por el ácido sulfonítrico. El ácido nítrico se consume casi por completo durante la nitración.

15 Después de la separación de las dos fases se mezcla de nuevo la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico, en función de la tecnología del procedimiento de nitración, directamente o después de una concentración, con ácido nítrico nuevo y se utiliza para la nitración. Al menos una parte del ácido sulfúrico debe sin embargo eliminarse de manera continua o discontinua del proceso global, para evitar una concentración de impurezas, en particular sales metálicas (véase también el documento DE 10 143 800 C1). En el caso de las impurezas se trata por ejemplo de impurezas contenidas originalmente en el ácido nítrico y de compuestos de metal, que en las condiciones fuertemente corrosivas que reinan en la reacción y el tratamiento de la fase acuosa se desprenden de los materiales del reactor y brutos.

20 En el caso de la concentración de la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico que se produce durante la nitración se obtiene un destilado acuoso con bajo contenido en ácido sulfúrico, en lo sucesivo denominado como destilado acuoso de la concentración del ácido sulfúrico, y una fase con alto contenido en ácido sulfúrico, en lo sucesivo denominado ácido sulfúrico concentrado. La parte eliminada del procedimiento de nitración del ácido sulfúrico concentrado se denomina en lo sucesivo también ácido sulfúrico de desecho.

25 El producto bruto de la nitración de compuestos aromáticos como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno etc. para dar los correspondientes nitrocompuestos aromáticos contiene habitualmente además de los nitrocompuestos aromáticos deseados como nitrobenceno (NB) y dinitrobenceno (DNB), mono- y dinitrotolueno (MNT y DNT), nitroclorobenceno (NCB) o nitroxileno también pequeñas cantidades de mono-, di- y trinitrofenoles (en lo sucesivo denominados nitrofenoles), mono-, di- y trinitrocresoles (en lo sucesivo denominados nitrocresoles) y mono-, di- y trinitroxilenoles (en lo sucesivo denominados nitroxilenoles) y otros compuestos que contienen grupos hidroxilo y grupos nitro así como ácidos mono- y dinitrobenzoicos (en lo sucesivo ácidos nitrobenzoicos).

30 Los nitrocompuestos aromáticos que no contienen ningún grupo hidroxilo o grupo carboxilo en la molécula se denominan en el contexto de la invención también como nitrocuerpos neutros o nitrocompuestos aromáticos neutros. Los nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles y ácidos nitrobenzoicos se resumen en lo sucesivo también como hidroxinitrocompuestos aromáticos.

35 El producto bruto de la nitración debe liberarse antes de su uso posterior de los productos secundarios indeseados. Habitualmente, los productos secundarios se separan después de la separación del ácido sulfonítrico mediante lavado de varias etapas con líquido de lavado ácido, alcalino y neutro, lavándose por regla general en el orden expuesto. El lavado alcalino se realiza habitualmente con hidróxido de sodio acuoso, disolución acuosa de carbonato de sodio o disolución acuosa de amoníaco. A este respecto, el agua residual de proceso alcalina generada contiene nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles y ácidos nitrobenzoicos en forma de sus sales solubles en agua de la base utilizada. Se encuentran habitualmente en una concentración del 0,2 al 2,5 % en peso, con respecto al agua residual de proceso alcalina. El agua residual de proceso alcalina contiene también nitrocuerpos neutros formados durante la nitración, en particular productos de reacción. Los nitrocuerpos neutros están contenidos en el agua residual de proceso alcalina habitualmente en una cantidad de varios 1000 ppm. El agua residual de proceso alcalina contiene por regla general de 500 a 5000 ppm de nitratos, de 500 a 5000 ppm de nitrito y algunos cientos de ppm de sulfato. Estos iones proceden de la nitración. A partir de las sustancias contenidas resulta una demanda química de oxígeno de 1000 a 20000 mg/l.

40 Los nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles, ácidos nitrobenzoicos y sobre todo sus sales tienen colores intensos y son muy tóxicos para el medio ambiente. Además, los nitrofenoles y especialmente sus sales en mayores concentraciones o en sustancia, son materiales explosivos y deben eliminarse de la misma antes de la descarga del agua residual y desecharse de tal manera que no representen ningún peligro para el medio ambiente. El agua residual de proceso alcalina contiene también nitrocuerpos neutros formados durante la nitración, en particular productos de reacción. Dado que los nitrocompuestos aromáticos presentan en conjunto propiedades bactericidas y, por lo tanto hacen imposible una purificación biológica del agua residual, es necesaria una purificación o un tratamiento de las aguas residuales que contienen nitrocompuestos aromáticos.

55 Para la eliminación de los nitrofenoles, nitrocresoles, nitroxilenoles, ácidos nitrobenzoicos y de los nitrocompuestos

aromáticos neutros de las aguas residuales de proceso se describen numerosos procedimientos en la bibliografía, por ejemplo extracción, adsorción, oxidación o termólisis.

5 En la Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, cuarta edición 1996, Vol. 17, pág. 138 se describe un procedimiento de extracción para la separación de nitrobenzeno en el que el nitrobenzeno disuelto en el agua residual a la temperatura correspondiente se elimina mediante extracción con benceno. El benceno, que se ha disuelto en el agua, se elimina antes del tratamiento final del agua residual mediante arrastre.

10 De acuerdo con el documento US-A 6.506.948 se extraen directamente con tolueno las fases de lavado acuosas que se producen durante la nitración de tolueno, extrayéndose por separado cada una de las corrientes de agua residual generada. La corriente de tolueno se conduce a continuación al proceso de nitración y se hace reaccionar. A este respecto los nitrocresoles y ácidos nitrobenzoicos permanecen disueltos en la corriente de agua residual alcalina y deben descargarse a continuación por separado.

15 En el documento EP 0 005 203 se describe un procedimiento térmico para el tratamiento de aguas residuales que contienen hidroxinitrocompuestos aromáticos. En este caso se calientan las aguas residuales, que contienen los hidroxinitrocompuestos aromáticos en forma de sus sales solubles en agua, con eliminación de aire y de oxígeno a presión hasta temperaturas en el intervalo de 150 a 500 °C.

Por el documento EP 0 953 546 se conoce un procedimiento térmico para el tratamiento de corrientes de aguas residuales procedentes de instalaciones de nitración, en el que pueden descomponerse al mismo tiempo hidroxinitrocompuestos aromáticos y nitrocompuestos aromáticos neutros.

20 El documento WO 2005/037766 da a conocer un procedimiento para la eliminación de nitrocresoles de agua residual de la producción de mononitrotolueno mediante acidificación del agua residual alcalina hasta un pH de como máximo 3.

El documento EP 1 178 017 da a conocer la eliminación de nitritos de aguas residuales industriales. El agua residual se conduce en este procedimiento a través de un catalizador poroso, al que se adhieren bacterias y en el que se utiliza hidrógeno como agente reductor.

25 De acuerdo con el documento WO 2009/027416 A1, antes del tratamiento termolítico de las aguas residuales alcalinas procedentes de la nitración se eliminan mediante extracción los nitrocompuestos aromáticos disueltos en las mismas, que no contienen ningún grupo hidroxilo.

30 Los nitrocompuestos aromáticos y hidroxinitrocompuestos aromáticos disueltos pueden eliminarse además en medio ácido mediante extracción con un disolvente orgánico (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 17, página 386).

35 Los hidroxinitrocompuestos aromáticos contenidos en el agua residual de proceso alcalina pueden convertirse también mediante acidificación en una fase orgánica que se separa, que se retira a continuación. Para evitar la cristalización de los hidroxinitrocompuestos aromáticos, el aparato usado para la separación y retirada debe calentarse. No obstante, aparece el problema del denominado "fouling". Esto significa que las bombas y los sistemas brutos usados para la retirada de la fase orgánica que se separa se atascan muy rápidamente por impurezas que se producen y que cristalizan y por lo tanto requiere una gran necesidad de limpieza.

40 Un procedimiento de este tipo se describe en el documento EP 1 493 730 A1. De acuerdo con este procedimiento se mezclan las corrientes de aguas residuales de los lavados de DNT ácidos y alcalinos y de la concentración del ácido sulfúrico, de modo que se ajusta un valor de pH por debajo de 5. En el caso del agua residual de la concentración del ácido sulfúrico se trata del destilado de la concentración del ácido sulfúrico con una concentración de ácido sulfúrico del 0,2 al 1 % en peso. Durante la acidificación se deposita una fase orgánica, que se separa. La fase acuosa se suministra por separado a un tratamiento de aguas residuales adicional.

45 Además se conoce, en la producción de dinitrotolueno, liberar el agua residual alcalina que contiene dinitrotolueno mediante absorción en lodo de clarificación de la mayor parte del 2,4- y 2,6-dinitrotolueno disuelto a 70 °C, antes de que los hidroxinitrocompuestos aromáticos se desintegren por medio de ozonización. En este caso se plantea el problema de que los nitrocresoles no pueden convertirse mediante ozonización. Además, el agua residual alcalina contiene también nitrito, que sólo se oxida mediante ozono para dar nitrato y así lleva a una alta necesidad de ozono. De este modo, a una concentración de 3000 mg/l de nitrito en el agua residual de proceso alcalina se necesita aproximadamente del 25 al 40 % del ozono para la oxidación de nitrito.

50 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de proceso alcalinas procedentes de la nitración de compuestos aromáticos, en el que puedan reutilizarse en el procedimiento productos secundarios y de desecho de la nitración de compuestos aromáticos y/o que puedan conducirse con una pequeña carga de constituyentes indeseados al otro procedimiento adicional de eliminación o tratamiento del agua residual.

55 Este objetivo se resuelve mediante el siguiente procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de proceso

alcalinas procedentes de la nitración de compuestos aromáticos para dar compuestos mono-, di- y trinitroaromáticos, que comprende las etapas de

- 5 a) acidificar las aguas residuales de proceso mediante adición de ácido hasta un valor de pH por debajo de 5, generándose una fase orgánica que se separa, una fase acuosa ácida y una fase gaseosa que contiene NO_x,
y
b) evacuar la fase gaseosa que contiene NO_x.

10 Durante la acidificación del agua residual de proceso alcalina se genera a partir de los nitritos contenidos en la misma ácido nitroso, que es inestable en las condiciones ácidas y se descompone en NO, NO₂ y ácido nítrico. Los óxidos de nitrógeno NO y NO₂ generados pueden reaccionar tal como se describe en "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Holleman-Wiberg, 101ª edición 1995, pág. 690-710 por ejemplo adicionalmente dando óxidos de nitrógeno gaseosos superiores tales como N₂O₃ y N₂O₄ o con dimerización dando N₂O₂. Los óxidos de nitrógeno y sus homólogos superiores se denominan adicionalmente como NO_x.

El agua residual de proceso tratada con el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una concentración de nitrito claramente menor. Esto facilita el tratamiento posterior de la fase acuosa.

15 Típicamente, la disminución porcentual del contenido en nitrito en un agua residual de proceso alcalina procedente de una instalación para la producción de dinitrotolueno tratada de acuerdo con la invención asciende en total (nitrito) al 90 - 99%.

20 La fase orgánica que se separa contiene la mayor parte de los nitrocompuestos aromáticos neutros y hidroxinitrocompuestos aromáticos contenidos en el agua residual de proceso alcalina, la fase acuosa ácida está fuertemente empobrecida en estos compuestos.

25 El gas de escape que contiene NO_x puede ahora eliminarse de distintas maneras, por ejemplo puede realizarse mediante combustión con catalizadores situados aguas abajo para la purificación del gas de escape o mediante absorción alcalina de la corriente de gas de escape que se genera a partir de la acidificación por ejemplo con NaOH u otros lavados alcalinos. En el caso de la absorción alcalina, es especialmente desventajoso que el CO₂, que así mismo puede estar contenido en la corriente de gas de escape, se absorba así mismo y se aumente la cantidad de álcali necesario.

30 En una forma de realización preferida los NO_x contenidos en la fase evacuada se suministran de nuevo a la producción de ácido nítrico. Se ahorra material de partida especialmente cuando el ácido nítrico así obtenido se utiliza de nuevo en la nitración de los compuestos aromáticos, dado que los NO_x no se pierden de esta manera en el procedimiento de nitración.

35 De acuerdo con una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se usa para la acidificación del agua residual de proceso alcalina el ácido sulfúrico que se produce en la concentración procedente del proceso de producción de los nitrocompuestos aromáticos. Esto es ventajoso en particular, dado que una parte del ácido sulfúrico concentrado debe expulsarse y eliminarse como el denominado ácido sulfúrico de desecho del circuito de nitración y tratamiento de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico concentrado contiene las sales que se producen mediante corrosión (tuberías) durante la nitración que comprenden Fe, Cr, Ni, Ta, y trazas de otros metales pesados en forma de sus sulfatos. Habitualmente, en el caso de un aumento de la concentración de sal por encima de 300 ppm debe expulsarse y eliminarse del proceso o purificarse con otro procedimiento una parte del ácido como el denominado ácido sulfúrico de desecho. Por lo tanto, el uso de este ácido sulfúrico de desecho es especialmente ventajoso. Sorprendentemente se ha mostrado que una corriente parcial de la cantidad a excluir de ácido sulfúrico concentrado puede utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, sin que sea necesaria otra adición de ácido adicional. Esto lleva a una utilización muy económica de las diferentes corrientes de sustancias.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza para el tratamiento de agua residual de proceso alcalina procedente de la nitración de compuestos aromáticos. Preferentemente el procedimiento se utiliza en la nitración de benceno, tolueno, xileno, clorobenceno y/o diclorobenceno.

50 El agua residual de proceso alcalina obtenida a partir del lavado de una o varias etapas del producto bruto de la nitración con disolución acuosa, alcalina, tal como hidróxido de sodio, disolución acuosa de carbonato o de hidrogenocarbonato o disolución acuosa de amoniaco presenta, en función de la base utilizada, un valor de pH de 7,5 a 13, preferentemente de 8 a 10, medido a 60 °C.

De acuerdo con la invención, el agua residual de proceso alcalina se ajusta en la etapa a) mediante adición de ácido a un valor de pH por debajo de 5, preferentemente de 0,1 a 1. Los datos de valor de pH se refieren en cada caso a la medición a 60 °C. Preferentemente, para acidificar se utiliza ácido concentrado con una concentración de ácido del 70 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente se usa ácido sulfúrico.

55 De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, para acidificar en la etapa a) se utiliza ácido sulfúrico procedente del tratamiento de la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico que se produce durante la

nitricación, de manera especialmente preferente el ácido sulfúrico concentrado. El ácido sulfúrico concentrado utilizado en la acidificación presenta una concentración del 85 al 95 % en peso, preferentemente del 90 al 93 % en peso. De acuerdo con una forma de realización preferida, sólo se añade ácido sulfúrico de desecho producido durante la nitricación para acidificar en la etapa a), de manera especialmente preferente se añade todo el ácido sulfúrico de desecho producido durante la nitricación en la etapa a). El control de la adición del ácido sulfúrico concentrado se realiza de manera ventajosa mediante una medición de pH en línea.

De acuerdo con la invención preferentemente se acidifica el agua residual de proceso alcalina a temperaturas de 20 a 90 °C, de manera especialmente preferente a temperaturas de 55 a 70 °C. Durante la acidificación del agua residual de proceso alcalina en la etapa a) se separa una fase orgánica, que contiene hidroxinitrocompuestos aromáticos, ácidos nitrobenzoicos y nitrocuerpos neutros, y se desprende de la fase ácida acuosa mientras se alcanza y también después de alcanzar el valor de pH objetivo NO_x. Para el caso de que como líquido de lavado alcalino se usara disolución acuosa de carbonato alcalino o de hidrogenocarbonato alcalino, se desprende adicionalmente grandes cantidades de CO₂. La fase gaseosa que se separa contiene en el caso del lavado de DNT anterior con disolución acuosa de carbonato alcalino o de hidrogenocarbonato alcalino habitualmente del 70 al 98,9 % en volumen de dióxido de carbono y del 1,1 al 30 % en volumen de gases nitrosos (NO, NO₂, N₂O) o NO_x. Preferentemente, la mezcla de gases que se separa contiene del 80 al 98 % en volumen de dióxido de carbono y del 2 al 20 % en volumen de gases nitrosos o NO_x.

Si el agua residual de proceso contiene en lugar de carbonato alcalino o hidrogenocarbonato alcalino una o varias bases distintas que no forman tras la acidificación ningún componente gaseoso, la fase gaseosa está constituida esencialmente por NO_x, habitualmente del 47 al 98 % de monóxido de nitrógeno, del 1 al 47 % de dióxido de nitrógeno y del 1 al 6 % monóxido de dinitrógeno.

De acuerdo con una forma de realización preferida, los NO_x se arrastran mediante un gas inerte de la fase acuosa ácida y la fase orgánica, es decir se conduce gas inerte a través de las dos fases y arrastra los NO_x absorbidos/disueltos en las mismas. El gas inerte se selecciona preferentemente de nitrógeno, mezclas de nitrógeno y oxígeno, aire y/o dióxido de carbono.

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención ha resultado ser especialmente ventajoso que el agua residual de proceso alcalina proceda del lavado alcalino con disoluciones acuosas de carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino. Durante la acidificación del agua residual de proceso alcalinizada con estas bases se genera además de los NO_x gaseosos ya descritos, también una gran cantidad de CO₂ gaseoso, que garantiza al mismo tiempo un arrastre de NO_x del agua residual de proceso ácida. Esta forma de realización es especialmente ventajosa porque puede suprimirse un arrastre adicional con gas inerte.

En la etapa b) se evacua la fase gaseosa que contiene NO_x, es decir se separa de la fase orgánica y de la fase acuosa ácida. Esto se realiza preferentemente por el tratamiento adicional de la fase orgánica y de la fase acuosa.

Después de la etapa b) se tratan posteriormente los NO_x contenidos en la fase gaseosa evacuada de acuerdo con una forma de realización preferida en la etapa c) para dar ácido nítrico. El procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de aguas residuales de proceso alcalinas procedentes de la nitricación de compuestos aromáticos para dar compuestos mono-, di- y trinitroaromáticos comprende en esta forma de realización las siguientes etapas

- a) acidificar las aguas residuales de proceso mediante adición de ácido hasta un valor de pH por debajo de 5, generándose una fase orgánica que se separa, una fase acuosa ácida y una fase gaseosa que contiene NO_x,
- y
- b) evacuar la fase gaseosa que contiene NO_x,
- c) tratar posteriormente los NO_x que están contenidos en la fase gaseosa evacuada en la etapa b) para dar ácido nítrico.

Preferentemente a este respecto la fase que contiene NO_x evacuada en la etapa b) se suministra en la etapa c) sin purificación previa y separación de otros constituyentes gaseosos directamente a una columna de absorción a una producción de un ácido nítrico.

El ácido nítrico contenido en la etapa c) se recircula preferentemente a la nitricación de los compuestos aromáticos. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se alimenta la fase que contiene NO_x a las columnas de absorción de la absorción de NO_x de la recuperación de ácido nítrico de la instalación de nitricación. Es especialmente ventajoso que toda la fase evacuada en la etapa b) se recircule directamente y sin purificación y separación previa de CO₂ eventualmente contenido.

La recirculación se realiza a este respecto preferentemente en una columna de absorbedor, como la instalada para el tratamiento de los gases de escape de NO_x procedentes de la concentración del ácido sulfúrico, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento del documento DE 10 143 800 C1. A este respecto, a una presión de 0,6 MPa y temperaturas de 10 - 60 °C a partir de NO_x a contracorriente de agua se produce ácido nítrico con una concentración de aproximadamente el 60 % en peso, que se encuentra disponible a continuación para la nitricación de compuestos aromáticos y de esta manera puede recircularse al proceso de la nitricación. El CO₂ arrastrado se comporta de manera inerte en las condiciones que reinan y puede evacuarse a través de la cabeza de la columna.

Después de la etapa b) puede suministrarse la fase que contiene NO_x evacuada también a otros procedimientos, conocidos por el experto para la eliminación de NO_x, por ejemplo a una combustión.

5 La fase acuosa y orgánica obtenida en la etapa a) pueden tratarse posteriormente. De acuerdo con una forma de realización se separa la fase orgánica y la fase acuosa ácida se extrae con un disolvente. Como disolvente se prefieren a este respecto los compuestos aromáticos que se utilizan como productos de partida en la nitración.

De acuerdo con una forma de realización adicional de la invención, después de la separación de la fase orgánica, la fase acuosa, eventualmente después de la extracción con un disolvente orgánico, se suministra a una ozonólisis, a una termólisis o a una depuración de aguas residuales biológica.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera discontinua o continua. De acuerdo con la invención el procedimiento se realiza preferentemente de manera continua.

A continuación se explica con más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención por medio de ejemplos:

Ejemplo 1

15 En un tanque agitado de 1000 ml con evacuación de gas, termómetro interior y electrodo de pH se disponen 500 ml de un agua residual de proceso alcalina del lavado con disolución acuosa de carbonato de sodio procedente de la producción de dinitrotolueno a 60 °C. A continuación se barre todo el espacio interior con nitrógeno y se inertiza por completo. Las concentraciones de carbonato y nitrito en el agua residual de proceso están expuestas en la tabla 1. El valor de pH del agua residual de proceso alcalina ascendía a 9. A continuación se mezcla el agua residual de proceso con ácido sulfúrico de desecho concentrado al 93 %, hasta que se alcanza un valor de pH de 1 y se agita durante 5 minutos. La mezcla de gases generada se conduce a través de la evacuación de gas hasta una cascada de absorbedores adyacente, estando llenas las dos primeras botellas con una disolución de permanganato de potasio 0,02 m acidificada ajustada de manera exacta (para la determinación de NO), las dos últimas botellas con NaOH 0,1 m (para la determinación de CO₂). A continuación se barrió el volumen muerto del aparato minuciosamente con nitrógeno (no se arrastró), para conducir la mayor cantidad posible de gas generado hasta las columnas de absorbedor. Después se reunieron las disoluciones de NaOH y se determinó potenciométricamente el contenido en carbonato con HCl 0,1 m y de esta manera se recalculó la cantidad de CO₂. Las disoluciones de permanganato de potasio se valoraron después de reunirse a continuación con ácido oxálico y se determinó la cantidad de monóxido de nitrógeno. Las cantidades de gases determinadas están representadas en la tabla 1. La cantidad de gas generada (calculada a partir de NO y CO₂) ascendía a 3,25 l.

Tabla 1:

Componente	Mezcla de agua residual Valores de partida	Mezcla de agua residual después de la acidificación	Composición de gas	Cantidad total
Carbonato	1,60 %	n. d.*	86 % en volumen de CO ₂	2,795 l
Nitrito	0,30 %	n. d.*	14 % en volumen de NO	0,455 l
* no detectable (por cromatografía iónica)				

30 Ejemplo 2

35 En un tanque agitado de 1000 ml con evacuación de gas, termómetro interior y electrodo de pH se disponen 500 ml de NaOH 1,0 m con NaNO₂ al 0,3 % a 60 °C. A continuación se barre todo el espacio interior con nitrógeno y se inertiza por completo. A continuación se mezcla la disolución con ácido sulfúrico de desecho concentrado al 93 %, hasta que se alcanza un valor de pH de 1 y se agita durante 5 minutos. La mezcla de gases generada se conduce a través de la evacuación de gas a una cascada de absorbedores adyacente, cargada con una disolución de permanganato de potasio 0,02 m acidificada ajustada de manera exacta. A continuación se barrió el volumen muerto del aparato minuciosamente con nitrógeno (no se arrastró), para conducir la mayor cantidad posible de gas generado hasta las columnas de absorbedor. Después se valoraron las disoluciones de permanganato de potasio después de reunirse con ácido oxálico y se determinó la cantidad de NO.

40 A continuación se realizó el mismo ensayo con la diferencia de que el barrido del aparato con nitrógeno se realizó por debajo del nivel de líquido (arrastré). En la tabla 2 están expuestos los resultados después de, en cada caso, lavados de 5 minutos con 50 l/h de nitrógeno.

Tabla 2: Mezcla de NaOH/NO₂ Influencia del arrastre

Arrastre	Valores de partida para nitrito	Cantidad de gasl generada (calculada a partir de NO)
no	0,30 %	0,260 l
sí	0,30 %	0,455 l

El arrastre (barrido a su través) de la disolución acidificada lleva a un mayor rendimiento de NO expulsado.

En comparación con el ejemplo 1 se muestra también que el CO₂ generado con el uso de disolución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio como líquido de lavado alcalino es un medio eficaz para el arrastre.

Ejemplo 3

- 5 En un tanque agitado de 50 l con evacuación de gas, suministro de agua residual de proceso, dosificación de ácido, electrodo de pH y evacuación de agua residual de proceso se suministraron de manera continua 220 l/h de agua residual de proceso alcalina y se ajustó de manera continua con ácido sulfúrico de desecho (al 93 %) hasta un valor de pH de 1. El agua residual de proceso acidificada se suministró de manera continua a aproximadamente 220 l/h (regulado en cuanto al nivel de llenado) a un tratamiento adicional (extractor de celda agitada, columna pulsada, 10 mezclador-decantador). La mezcla de gases generada se suministró a través de una conducción a un condensador y por último a una columna de absorbedor, que está instalada para el tratamiento de los gases de escape de NO_x procedentes de la concentración del ácido sulfúrico de acuerdo con el procedimiento del documento DE 101 43 800 C1.

Ejemplo 4

- 15 En un tanque agitado de 50 l con evacuación de gas, suministro de agua residual de proceso, dosificación de ácido, electrodo de pH y evacuación de agua residual de proceso se suministraron de manera continua 220 l/h de agua residual de proceso alcalina y se ajustó de manera continua con ácido sulfúrico de desecho (al 93 %) hasta un valor de pH de 1. El agua residual de proceso acidificada se suministró de manera continua a aproximadamente 220 l/h (regulado en cuanto al nivel de llenado) a un tratamiento adicional (extractor de celda agitada, columna pulsada, 20 mezclador-decantador). La mezcla de gases generada se suministró a través de una conducción y se suministró sin compresión adicional a un horno de combustión con purificación de gas de combustión conectada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de proceso alcalinas procedentes de la nitración de compuestos aromáticos para dar compuestos mono-, di- y trinitroaromáticos, que comprende las etapas de
- 5 a) acidificar las aguas residuales de proceso mediante adición de ácido hasta un valor de pH por debajo de 5, generándose una fase orgánica que se separa, una fase acuosa ácida y una fase gaseosa que contiene NO_x, y
b) evacuar la fase gaseosa que contiene NO_x.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** para acidificar en la etapa a) se utiliza ácido sulfúrico procedente del tratamiento de la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico que se produce durante la nitración.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** para acidificar en la etapa a) se utiliza ácido sulfúrico concentrado procedente del tratamiento de la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico que se produce durante la nitración.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los NO_x que se generan durante la acidificación en la etapa a) se separan por arrastre mediante un gas inerte de la fase orgánica y de la fase
15 acuosa ácida y se transfieren a la fase gaseosa.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los NO_x formados durante la acidificación en la etapa a) se separan por arrastre mediante nitrógeno, mezclas de nitrógeno y oxígeno, aire y/o dióxido de carbono de la fase orgánica y de la fase acuosa ácida y se transfieren a la fase gaseosa.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el agua residual de proceso alcalina procede del lavado del producto bruto de la nitración con disolución acuosa de carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino y los óxidos de nitrógeno se separan por arrastre mediante el dióxido de carbono que se genera durante la acidificación del agua residual de proceso alcalina de la fase orgánica y de la fase acuosa ácida y se transfieren a la fase gaseosa.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso del compuesto aromático a nitrar se trata de benceno, tolueno, xileno, clorobenceno y/o diclorobenceno.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el agua residual de proceso alcalina se acidifica a temperaturas de 20 a 90 °C, preferentemente de 55 a 70 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la etapa b) se realiza antes del tratamiento adicional de la fase orgánica y de la fase acuosa.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la fase acuosa ácida se extrae con un disolvente después de la separación de la fase orgánica.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la fase acuosa ácida después de la separación de la fase orgánica, dado el caso después de la extracción con un disolvente, se suministra a una ozonólisis, a una termólisis y/o a una depuración de aguas residuales biológica.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** después de la etapa b) se realiza la etapa c), en el que en la etapa c) se tratan posteriormente los NO_x contenidos en la fase gaseosa evacuada para dar ácido nítrico.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la fase que contiene NO_x evacuada, en la etapa c) sin purificación previa y separación de otros constituyentes gaseosos se suministra directamente a una columna de absorción de una producción de ácido nítrico.
- 40 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** el ácido nítrico obtenido en la etapa c) se recircula a la nitración de los compuestos aromáticos.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** después de la etapa b) se suministra la fase que contiene NO_x evacuada a una combustión.