

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 470**

51 Int. Cl.:

C02F 1/20 (2006.01)
C02F 1/467 (2006.01)
B01D 3/38 (2006.01)
C01D 3/06 (2006.01)
C01D 3/14 (2006.01)
C25B 1/34 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2013 PCT/EP2013/056564**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144227**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013 E 13712294 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2830999**

54 Título: **Método y aparato para el tratamiento de efluentes de plantas de producción de compuestos epoxi**

30 Prioridad:

27.03.2012 IT MI20120486

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2017

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**IACOPETTI, LUCIANO;
MENEHINI, GIOVANNI;
PORCINO, GAETANO y
FAITA, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 607 470 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

Método y aparato para el tratamiento de efluentes de plantas de producción de compuestos epoxi

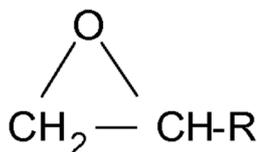
Campo de la invención

- 5 La invención se relaciona con un tratamiento y retorno de un proceso electrolítico en la síntesis industrial de compuestos epoxi y con la planta de producción relevante.

Antecedentes de la invención

Los compuestos epoxi tales como óxido de propileno y epíclorhidrina son componentes esenciales en la producción de resinas epoxi usados para pinturas y artefactos que incluyen los sofisticados, tales como materiales reforzados de fibra de carbono cada vez más usados en la industria aeronáutica.

- 10 Los procesos de fabricación de compuestos epoxi están basados en el esquema ilustrado a continuación, que proporcionan la reacción de un compuesto orgánico insaturado (indicado por la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ en la que R generalmente denota un grupo alquilo o cloroalquilo) con cloro y alcalino, por ejemplo soda cáustica. La reacción total toma lugar a través de un primer paso de generación de ácido hipocloroso (HClO), un segundo paso de adición de ácido hipocloroso al doble enlace del compuesto insaturado con formación de la correspondiente clorohidrina (indicado como $\text{CH}_2\text{Cl-CH(OH)-R}$) y un tercer paso de conversión de la clorohidrina con soda cáustica para formar el producto final - indicada a continuación como $\text{CH}_2\text{(O)-CH-R}$ y expresado por la fórmula estructural (I) - y cloruro de sodio (salmuera disminuida).



(I)

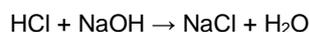
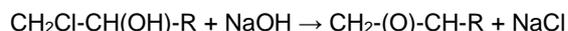
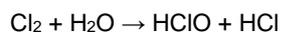
- 20 Se hará referencia explícita a continuación a plantas que proporcionan el acoplamiento de la sección de síntesis del compuesto epoxi para unidades de soda cáustica de cloro, pero se entiende que los mismos conceptos aplican a otras unidades de cloro-alcalina (por ejemplo, células de electrólisis de potasa cloro-cáustica).

Se reporta a continuación el esquema de reacción general de la planta de producción de compuesto epoxi.

- unidad de soda de cloro-cáustica:



- 25 - sección de epoxidación:



- 30 El esquema de reacción indica que la cloruro y soda cáustica se usa en una proporción molar 1:2.

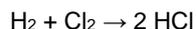
El procedimiento industrial de relevancia superior se relaciona con la producción de óxido propileno, expresada por la fórmula (I) con $\text{R} = \text{CH}_3$, y de epíclorhidrina, expresada por la fórmula (I) con $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, en la que los compuestos insaturados empleados son respectivamente propileno ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$) y cloruro de alilo ($\text{CH}_2\text{Cl-CH}=\text{CH}_2$).

- 35 Como se mostrará continuación, también se puede producir la epíclorhidrina por un procedimiento alternativo basado en el uso de glicerol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(OH)-CH}_2(\text{OH})$, cuya disponibilidad a precios convenientes ha aumentado recientemente. Se articula el procedimiento en tres pasos dados por la combinación de cloro y oxígeno para formar ácido clorhídrico gaseoso (HCl), la reacción de glicerol con ácido clorhídrico con producción de ($\text{CH}_2\text{Cl-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$) y finalmente la conversión de diclorhidrina a epíclorhidrina y salmuera disminuida por medio de soda cáustica:

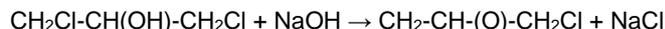
- unidad de soda de cloro-cáustica:

- 40 $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$

- unidad de fabricación de gas de ácido clorhídrico:



- sección de epoxidación:



- 5 El esquema de reacción indica que se usa cloruro y soda cáustica en una proporción molar de 1:1.

Se fabrica soda de cloro, hidrógeno y cáustica en un diafragma - o membrana -tipo unidad de soda de cloro-cáustica instalada corriente arriba de la planta de producción de compuestos epoxi.

- 10 En todos los procedimientos destinados para producir compuestos epoxi, particularmente en el caso de óxido propileno y epíclorhidrina, es importante lograr el retorno de la salmuera disminuida a la unidad de cloro-alcalina corriente arriba: de hecho, si la salmuera de salida se envía, como es el presente caso, o una planta de tratamiento externo, la cantidad de cloruro de sodio perdido es aproximadamente 100,000 t/y para un medio de capacidad de tamaño grande, con un impacto económico pesado consecuente en el manejo de la planta. El retorno de la salmuera disminuida es factible no obstante siempre que se haya disminuido el contenido proporcionado de compuestos orgánicos residuales (expresados en los siguientes términos de demanda de oxígeno químico, COD). Tal operación es bastante difícil de ser llevada a cabo biológicamente debido al alto contenido salino; adicionalmente, siendo este tratamiento un procedimiento típico de baja intensidad, requerirá grandes volúmenes y superficies, difícilmente compatibles con las demandas normales de los sitios de producción.

- 20 La solicitud de patente US-20100219372-A1 proporciona la reducción de COD de salmuera disminuida para producción de epíclorhidrina que se lleva a cabo mediante combinación de al menos dos tratamientos de diferente naturaleza, entre los que un tratamiento electroquímico genérico, se listan una oxidación química por ejemplo con cloruro y soda cáustica y una cristalización. Los inventores observaron que, desde un punto de vista práctico, el último tratamiento esencial para obtener una salmuera de salida que se puede reciclar efectivamente para el procedimiento indicado, es decir que tiene un COD final que no excede 40 mg/l. El paso de cristalización final es no obstante largo y laborioso, que implica la separación de cristales de cloruro de sodio de la salmuera disminuida con formación de un licor madre, la redisolución de cristales separados para obtener salmuera limpia, una cristalización más completa sobre una purga del licor madre y el retorno de la sal relevante. Mediante combinación de tal paso con otros tratamientos químicos y electroquímicos mencionados en la especificación, la salmuera obtenida tiene una calidad aceptable en términos de contenido orgánico, pero muy rico en cloratos (con una concentración típica en el orden de magnitud de 1 g/l) y en derivados orgánicos clorados que se forman como una consecuencia natural de tales tratamientos. Se debe ajustar la concentración de tales subproductos en la salmuera adecuadamente por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo por absorción de carbonos activos (reducción de los subproductos clorados) y por inyección de sulfito en ambiente ácido (reducción de cloratos). La composición de tratamientos sugeridos en el documento US-20100219372-A1 proporciona valores excesivamente altos de tales subproductos, haciendo que los tratamientos de reducción pertinentes sean extremadamente penalizantes.

- 35 Se desarrolló otro procedimiento por Solvay (véanse los documentos WO2012/025468 y WO2009/095429). Se ha evidenciado de esta forma la necesidad de procesos de restauración de salmueras disminuidas en plantas de producción de compuestos epoxi caracterizados por la simplicidad de la operación, tamaño reducido y costo razonable.

Resumen de la invención

Diferentes aspectos de la invención se establecen en las reivindicaciones adjuntas.

- 40 Bajo un aspecto, la invención se relaciona con un proceso de reducción del contenido orgánico de una salmuera disminuida originada en la fabricación de compuestos epoxi por oxidación de una materia prima orgánica con los productos de una unidad de electrólisis de cloroalquilo, que comprende una primera eliminación de un fragmento sustancial de compuestos orgánicos residuales por desprendimiento de vapor de la salmuera disminuida, opcionalmente en pH ajustado entre 3 y 4 tras la inyección de un flujo de agua, seguida por mineralización (es decir conversión hacia dióxido de carbono) por preoxidación con hipoclorito en pH 3.5 a 5 y a una temperatura de 50-60°C y oxidación final en la presencia de hipoclorito en pH 3 a 4 y a una temperatura de 80 a 95°C. Se usa a quí el término hipoclorito y a continuación para designar las especies de hipoclorito en forma de sal en equilibrio con ácido hipocloroso en el pH relevante, como será evidenciado por aquellos expertos en la técnica. En particular, se usa el paso de desprendimiento de vapor para extraer la totalidad de sustancias orgánicas volátiles junto con parte de las de alto punto de ebullición; esto puede tener la ventaja de aliviar sensiblemente los pasos de oxidación posteriores, que reducen en particular la formación de subproductos clorados durante tales fases. En una realización, el vapor de desprendimiento puede disminuir el COD de una salmuera gastada típica (normalmente más alta que 10,000 y algunas veces que excede 30,000 mg/l de oxígeno) hacia un valor de 2,000-4,000 mg/l de oxígeno. Tal cantidad residual es adecuada para ser sometida a un tratamiento de oxidación con hipocloroso; los inventores observaron que llevando a cabo tal oxidación en dos pasos - que es un paso de preoxidación en pH ligeramente más alto y temperatura más baja, seguido por oxidación completa en pH más bajo y temperatura más alta- tiene la ventaja de minimizar la formación de cloratos (con una concentración típica del orden de magnitud de 0.1 g/l o más baja) y de subproductos

clorados. La preoxidación es de hecho capaz de reducir adicionalmente el COD, que en una realización es 800 a 1,500 mg/l de oxígeno en la salida del paso de preoxidación. En una realización, se afecta el paso de preoxidación mediante alimentación de cloruro y alcalino, por ejemplo soda cáustica, opcionalmente producida en la misma unidad de electrólisis de cloro-alquilo que proporcionan los reactantes para la oxidación de la materia prima orgánica. Esto tiene la ventaja de fabricar el hipoclorito requerido para la preoxidación por medio de reagentes que ya están presentes en el sitio. En una realización, se afecta el paso de preoxidación en una celda de electrólisis de salmuera alcalino de tipo no dividido comúnmente usado en la fabricación de hipoclorito.

El paso final de oxidación se lleva a cabo en la presencia de hipoclorito en pH 3 a 4 y a una temperatura de 80 a 95°C; tal paso del procedimiento proporciona una salmuera fresca, que en una realización está caracterizada por un COD no mayor que 40 mg/l de oxígeno, con una concentración de clorato no mayor que 0.1 g/l y un contenido moderado de subproductos clorados. Se pueda ajustar opcionalmente la concentración de los dos subproductos antes del retorno del salmuera a una planta por tratamientos de absorción en carbonos activos y por inyección de sulfito en pH controlado en un rango ácido; se hacen plenamente viables estas operaciones por las cantidades mucho menores implicadas con respecto a los procedimientos de la técnica anterior. Similarmente al caso de pre-oxidación, en una realización se efectúa el paso de oxidación final mediante alimentación de cloro y alcalino, por ejemplo soda cáustica, opcionalmente producida en la misma unidad de electrólisis alcalina que proporciona los reactantes para la oxidación de la materia prima orgánica. En una realización, se efectúa directamente el paso de oxidación final en la unidad de electrólisis cloro-alcalina alimentada con salmuera fresca, siempre que esta última esté constituida por una celda de diafragma. El término celda de diafragma se usa aquí para indicar una celda de electrólisis equipada con un separador de diafragma de tipo sin asbesto que comprende fibras de polímero fluorados y opcionalmente materiales inorgánicos tales como óxido de circonio, como será conocido por aquellos expertos en la técnica. Los inventores de hecho observaron sorprendentemente que se puede alimentar tal corriente de salmuera en el anolito de las celdas de diafragma sin ningún problema, ya que la naturaleza semipermeable del diafragma causa que el hipoclorito se haya producido localmente dentro del propio anolito, tal hipoclorito que comprende una fracción notable de ácido hipocloroso en vista del ambiente ácido (pH 3-4), en la cantidad tal que oxida una mayor parte de orgánicos residuales in situ. Esta solución es inversamente no aplicable si la unidad de electrólisis cloro-alcalina es de diferente tipo, por ejemplo el caso de celdas equipadas con membranas de intercambio de iones como el separador (celdas de membrana): de hecho, alimentar una salmuera con un COD de pocos cientos mg/l de oxígeno como se puede obtener en el paso de preoxidación de acuerdo con la invención provocaría malfuncionamiento grave de las membranas de intercambio de iones y de los a nodos en el tiempo. De esta forma, el paso de oxidación final en este caso se debe llevar a cabo en una unidad separada, corriente arriba de la celda, mediante alimentación de cloruro y alcalino como ya se mencionó o, en una realización adicional, en una unidad que consiste en una celda de electrólisis de salmuera alcalina de tipo no dividido comúnmente usado en la producción de hipoclorito. Bajo otro aspecto, la invención se relaciona con una planta de síntesis de un compuesto tóxico que comprende una unidad de electrólisis cloro-alcalina alimentada con salmuera fresca, una unidad de extracción de vapor de salmuera disminuida, una unidad de preoxidación con hipoclorito y una unidad de oxidación final de la salmuera preoxidada. La unidad de preoxidación consiste en una celda de electrólisis de salmuera alcalina de tipo no dividida comúnmente usada en la producción de hipoclorito. En una realización, la unidad de electrólisis cloro-alcalina consiste en una celda de electrólisis equipada con un separador de diafragma de tipo sin asbesto que comprende fibras de polímeros fluoradas. En una realización, la unidad de oxidación final consiste en un reactor alimentado con cloruro y soda cáustica y la unidad de electrólisis cloro-alcalina consiste en una celda de electrólisis de tipo membrana.

Se describirán ahora algunas implementaciones que ejemplifican la invención con referencia al dibujo adjunto, que tiene el único propósito de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos en relación con dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no necesariamente son dibujados a escala.

45 Breve descripción de los dibujos

Fig. 1 muestra un esquema de producción de óxido de propileno de acuerdo con la técnica anterior que comprende una unidad de electrólisis cloro-alcalina en la que se envía salmuera disminuida a una planta de tratamiento externo

Fig. 2 muestra un esquema de producción de epiclorhidrina de acuerdo con la técnica anterior que comprende una unidad de electrólisis cloro-alcalina en la que se envía salmuera disminuida a una planta de tratamiento externo

50 Fig. 3 muestra un esquema de producción de óxido propileno de acuerdo con la invención que comprende una unidad de electrólisis cloroalcalina de membrana.

Fig. 4 muestra un esquema de producción de epiclorhidrina de glicerol de acuerdo con la invención que comprende una unidad de electrólisis cloro-alcalina de diafragma.

Descripción detallada de los dibujos

55 El esquema mostrado en la Fig. 1 indica que la planta de producción de óxido de propileno de acuerdo con la técnica anterior comprende una unidad 7 de cloro-alquileo, por ejemplo una celda de cloro- soda cáustica de tipo diafragma - o membrana-, alimentada con sus salmuera obtenida mediante disolución de una sal 6 sólida, por ejemplo cloruro de sodio, en agua 5, con reintegración opcional de sal 14 retornada. Los productos de la unidad de cloro-alcalino

consisten en cloro 1, catolito 2 - que en el caso de una celda de cloro-soda cáustica de diafragma indicativamente contiene 15% de NaOH y 15% NaCl en el caso de una celda de cloro-soda cáustica de membrana contiene un 32% en peso de solución acuosa de soda cáustica -e hidrógeno 4. El cloro 1 y catolito 2, opcionalmente diluido con agua 5, se alimentan a la unidad 10 de óxido propileno, donde esta reacción con propileno 9 de acuerdo con el esquema de reacción descrito anteriormente. Se envía la mezcla de reacción a una unidad 13 de separación que extrae óxido 11 de propileno y descarga salmuera 12 disminuida que corresponde en este caso a las cantidades completas de cloro y soda cáustica producidas en la unidad de cloroalquileo. En este esquema se asume que la salmuera 12 disminuida, que contiene cantidades sensibles de sustancias orgánicas además del 20 - 25% de NaCl, se envían a un tratamiento externo para el cumplimiento con las normas ambientales aplicables a las aguas residuales industriales. En este caso de una unidad de electrólisis de diafragma, catolito 2, en cambio de ser alimentado directamente al reactor 10, puede ser enviado al evaporador 17 a partir de la cual se retorna la sal 14 sólida, se extrae NaOH 15 concentrado que va a ser inyectado en el reactor 10 después de dilución con agua 5 y condensado 16. Esta alternativa permite evitar introducir NaCl junto con NaOH en el reactor 10 y se usa en caso que la unidad de electrólisis es sobredimensionada con respecto al requerimiento de la producción de óxido de propileno: en este caso se envían a otros usuarios finales la soda 15 cáustica concentrada adicional y cloro 1.

El esquema mostrado en la Fig. 2 se refiere a una planta de producción de epiclorhidrina que usa glicerol como materia prima. La planta comprende una unidad 7 de electrólisis cloro-alkalina de tipo diafragma -o tipo membrana alimentada con sal 6 sólida importada y sal 14 sólida retornada disuelta en agua 5. Los productos de la unidad de electrólisis cloro-alkalina son los mismos como el caso mostrado en la Fig. 1. En el caso de una unidad de celda de diafragma, la fracción de catolito 2 que excede el requerimiento de la producción de epiclorhidrina se alimenta a una sección 17 de cristalización- evaporación a partir de la cual se extrae la sal 14 sólida que va a ser retornada, NaOH 15 concentrado que va a ser exportado y condensado 16. También está la posibilidad de alimentar todo el catolito 2 a la unidad 17 de evaporación- cristalización: en tal caso, se envía la fracción requerida de NaOH 15 concentrada al saponificador 23 después de dilución con agua 5 mientras se exporta la fracción que excede el requerimiento de saponificación. Tal alternativa evita alimentación de cloruro de sodio junto con soda cáustica en el saponificador 23.

En el caso de una unidad de celda de membrana, la fracción de catolito 2 que exceda el requerimiento de la producción de epiclorhidrina se alimenta a una sección de concentración (no mostrada en la figura) de la cual se extrae NaOH en una concentración en peso comercial de 50%.

También se necesitan las unidades de evaporación- cristalización y concentración en caso que la unidad de electrólisis sea sobredimensionada con respecto al requerimiento de la producción de epiclorhidrina: en este caso se envían a otros usuarios finales soda cáustica concentrada adicional y cloruro.

Se combinan el cloro e hidrógeno en una unidad 18 de combustión donde se producen el anhídrido HCl 27 enviado a una unidad 20 subsecuente: aquí se obtiene diclorhidrina 28 mediante reacción de ácido clorhídrico gaseoso con glicerol 19. La diclorhidrina se hace reaccionar con catolito en saponificador 23 a partir del cual se extraen epiclorhidrina 21 y salmuera 12 disminuida, que contienen cantidades relevantes de sustancias orgánicas además de 20 - 25% de NaCl. La salmuera 12 disminuida se envía a un tratamiento externo.

El esquema mostrado en la Fig. 3 ilustra una realización de la presente invención aplicable a plantas de óxido de propileno que comprenden una unidad 7 de electrólisis cloro-alkalina de tipo membrana, a continuación indicada como unidad de cloro-soda cáustica. En este caso la salmuera 12 disminuida, separada a partir de óxido 11 de propileno, tiene una COD típica de 2,500-3,000 mg/l de oxígeno debe ser tratada con un valor objetivo de 20-40 mg/l de oxígeno con el fin de ser retornado mientras previene desintegración de membrana y posible mal funcionamiento del ánodo. Para este propósito, la salmuera 12 disminuida se alimenta a una unidad 29 de desprendimiento de vapor. La operación se lleva a cabo de manera que concentro la salmuera disminuida a saturación cercana, preferiblemente sin alcanzar la tapa de separación de sal sólida. Los inventores observaron que el desprendimiento de vapor, particularmente si se lleva a cabo ajustando pH alrededor de 3-4 por adición de ácido clorhídrico, permite disminuir fuertemente COD: al operar en este rango con una salida de salmuera que tiene una COD de aproximadamente 2,500-3,000 mg/l de oxígeno, se puede obtener una solución con un residuo de aproximadamente 1,000-1,500 mg/l de oxígeno. Se encontró que la COD residual depende, además de la COD inicial, de la cantidad de agua 5 inyectada en el catolito 2: tal cantidad de agua dicta de hecho la rata de flujo de vapor en 29 y de esta forma la eficiencia de la acción de desprendimiento. El agua adicional puede opcionalmente ser inyectada directamente en la unidad 29 de desprendimiento. La solución en la salida 29 de desprendimiento de vapor es posteriormente alimentada a la unidad 24 de preoxidación suministrada en este caso con cloro y soda cáustica en proporción molar 1:2 con un exceso estequiométrico de 2-4 con respecto a orgánicos que van a ser reducidos: la unidad 24 de preoxidación opera en pH 3.5 a 5 y a una temperatura de 50 a 60°C. En estas condiciones fue posible disminuir fácilmente la COD residual hacia valores de 400-600 mg/l de oxígeno, con un contenido extremadamente reducido de subproductos de cloratos y clorados. La solución que sale de la unidad 24 de preoxidación es entonces alimentada a la unidad 25 de oxidación final que consiste en este caso en un electrolizador de tipo no dividido para fabricación de solución de hipoclorito, que trabaja en condiciones de operación óptimas en pH ajustado en el rango 3-4 y a una temperatura de 80-95°C. En estas condiciones, una salmuera de salida con una COD que varía entre 20 y 40 mg/l de oxígeno puede ser obtenida de la unidad 25 de oxidación final, compatible con la operación correcta de membranas y ánodos de la unidad de electrólisis de membrana.

La Fig. 4 muestra una realización de la invención en relación con una planta de fabricación de epiclorhidrina que comprende una unidad 7 de electrólisis cloro-alkalina de tipo, a continuación indicada como unidad de cloro-soda cáustica, del tipo equipado con un diafragma sin asbesto basado en filas de polímero fluorados. En este caso la salmuera 12 disminuida, típicamente caracterizada por valores de COD altos, por ejemplo 10,000-30,000 mg/l de oxígeno, se envía como primer paso de tratamiento para la unidad 29 de desprendimiento. Los inventores pueden detectar valores de COD en la solución 14 de salida debajo de 4,000 mg/l de oxígeno y siempre comprendida entre 2,000 y 3,000 mg/l de oxígeno mediante el sostenimiento del pH en el rango 3-4 durante el paso de desprendimiento y mediante inyección de agua adicional directamente en la unidad 29 de desprendimiento. Se envía posteriormente la solución de salida de la unidad 29 de desprendimiento de vapor 29 a una unidad 24 de preoxidación alimentada con cloro y soda cáustica en proporción molar 1:1 con un exceso estequiométrico de 2-4 con respecto a orgánicos que van a ser reducidos: la unidad 24 de preoxidación opera en pH 3.5 a 5 y una temperatura de 50 a 60°C. EL estas condiciones fue posible disminuir fácilmente el COD residual hacia valores de 800-1,000 mg/l de oxígeno, con un contenido extremadamente reducido de subproductos de cloratos y clorados. La solución que sale de la unidad 24 de preoxidación, añadida con la sal 6 requerida y agua 5, y después se alimenta a una unidad de oxidación que coincide en este caso con unidad 7 de cloro-soda cáustica de tipo diafragma: mediante el sostenimiento del pH de los compartimientos anódicos unitarios de celda diafragma en 3-4 y la temperatura en 90-95°C, fue posible todos obtener soda 2 cáustica en la salida con una COD residual de solamente 20-40 mg/l de oxígeno, sin una acumulación significativa de subproductos clorados y cloratos en el ciclo de producción. Los inventores observaron adicionalmente que tras sobrepasar la unidad 24 de preoxidación del ciclo y que lleva a cabo una sola etapa de oxidación dentro de la unidad 7 de cloro-soda cáustica de tipo diafragma, la COD de soda cáustica en la salida nunca es inferior a 500-1,000 mg/l de oxígeno, adicionalmente con una acumulación progresiva de cloratos y subproductos clorados.

La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede usarse de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y las variaciones del mismo tales como "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas adicionales del proceso.

La descripción de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta especificación únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se representa que alguna o todas estas cuestiones formaban parte de la base de la técnica anterior o eran conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El procedimiento de reducción del contenido orgánico de una corriente de residuos que consisten en una salmuera disminuida en una planta de síntesis de un compuesto de epoxi por oxidación de una materia prima orgánica por medio de los productos de una unidad de electrolisis cloro-alkalina alimentada con salmuera fresca, que comprende los siguientes pasos secuenciales:
- a) inyección de un flujo de agua en la salmuera disminuida que va a ser tratada, y desprendimiento de vapor,
- b) preoxidación con hipoclorito en pH 3.5 a 5 y en una temperatura de 50 a 60°C,
- c) oxidación final en la presencia de hipoclorito en pH 3 a 4 y en una temperatura de 80 a 95°C que obtiene una salmuera fresca.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha salmuera disminuida tiene una COD más alta que 10,000 mg/l de oxígeno en la entrada del paso a) y de 2,000 a 4,000 mg/l de oxígeno en la salida del paso a).
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que dicho paso de desprendimiento de vapor toma lugar en pH ajustado entre 3 y 4.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha salmuera disminuida tiene una COD de 400 a 1,500 mg/l de oxígeno en la salida del paso b).
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha salmuera fresca en la salida del paso c) tiene una COD no mayor de 40 mg/l de oxígeno.
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha materia prima orgánica es seleccionada del grupo que consiste en propileno, cloruro de alilo y glicerina y dicho compuesto epoxi es óxido de propileno o epíclorhidrina.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho paso de preoxidación con hipoclorito se lleva a cabo por alimentación de cloro y alcalino.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que dicho paso de preoxidación con hipoclorito se lleva a cabo dentro de una celda de electrólisis del tipo no dividido.
- 25 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha etapa de oxidación final se lleva a cabo en una celda de electrólisis.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que dicha celda de electrólisis es una celda de electrólisis de salmuera alcalina del tipo no dividido.
- 30 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que dicho paso de oxidación final se lleva a cabo directamente dentro de la unidad de electrólisis cloro-alkalina alimentada con salmuera fresca, que consiste en una celda de electrólisis equipada con un separador de diafragma sin asbesto que comprende fibras de polímero fluoradas.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores seguido por uno o más de los siguientes pasos simultáneos o secuenciales:
- d) ajuste de la concentración de subproductos clorados por absorción sobre carbono activo
- 35 e) ajuste de la concentración de clorato por inyección de sulfitos en pH regulado en un rango ácido.
13. Planta de síntesis de un compuesto epoxi que comprende una unidad (7) de electrolisis cloro-alkalina alimentada con salmuera fresca que produce cloro, hidrógeno y soda cáustica para una sección de epoxidación que produce un compuesto epoxi y salmuera empobrecida, en la que dicha planta comprende adicionalmente
- 40 una unidad (29) de desprendimiento de vapor de salmuera agotada para tratar la salmuera agotada de dicha sección de epoxidación,
- una unidad (24) de preoxidación con hipoclorito que consiste en una celda de electrólisis del tipo no dividido adaptada para tratar la solución de salida de dicha unidad de desprendimiento de vapor con hipoclorito en pH 3,5 a 5 y en una temperatura de 50 a 60°C para producir salmuera preoxidada y
- 45 una unidad (25, 7) de oxidación final de dicha salmuera preoxidada en la presencia de hipoclorito en pH 3 a 4 y a una temperatura de 80 a 95 °C para obtener una salmuera fresca.
14. La planta de acuerdo con la reivindicación 13, en la que dicha unidad de oxidación final está constituida por dicha unidad (7) de electrólisis cloro-alkalina alimentada con salmuera fresca que consiste en una celda de electrólisis equipada con un separador de diafragma sin asbesto que comprende fibras de polímero fluoradas.

15. La planta de acuerdo con la reivindicación 13, en la que dicha unidad (25) de oxidación final consiste en un reactor alimentado con cloro y soda cáustica y en el que dicha unidad (7) de electrolisis cloro-alkalina alimentada con salmuera fresca consiste en una celda de electrolisis de tipo membrana.

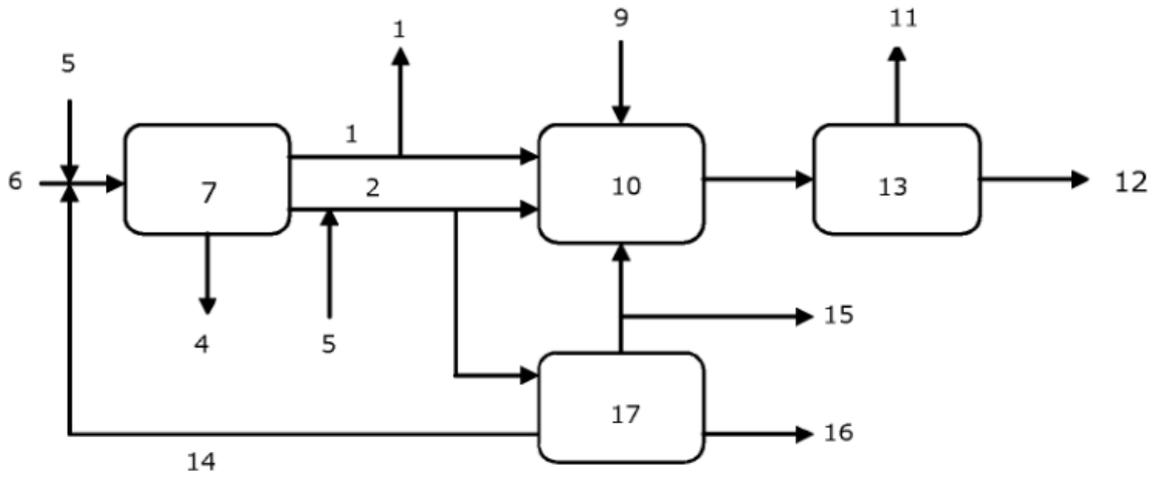


FIG. 1

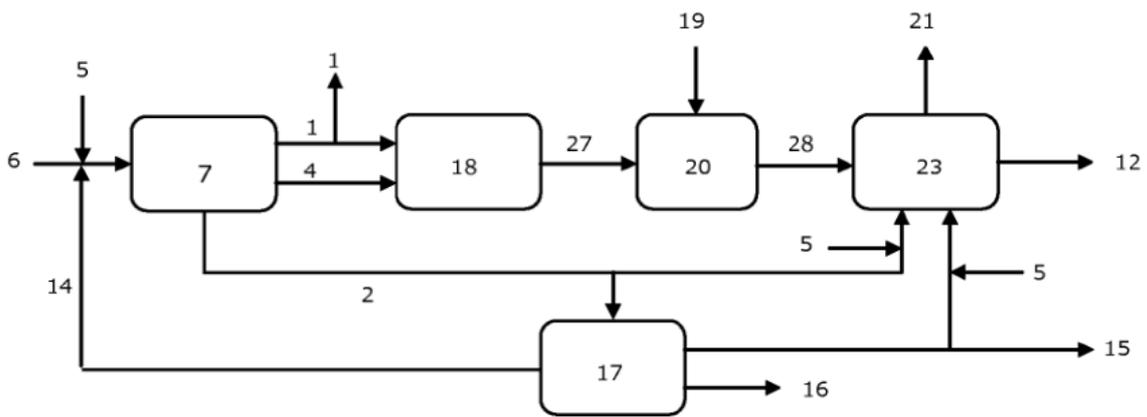


FIG. 2

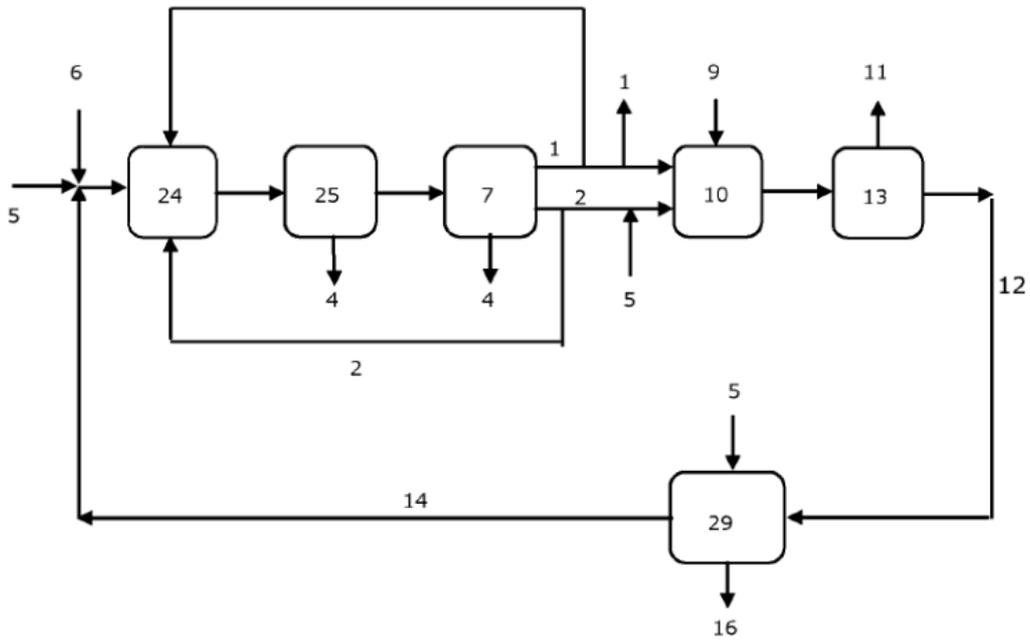


FIG. 3

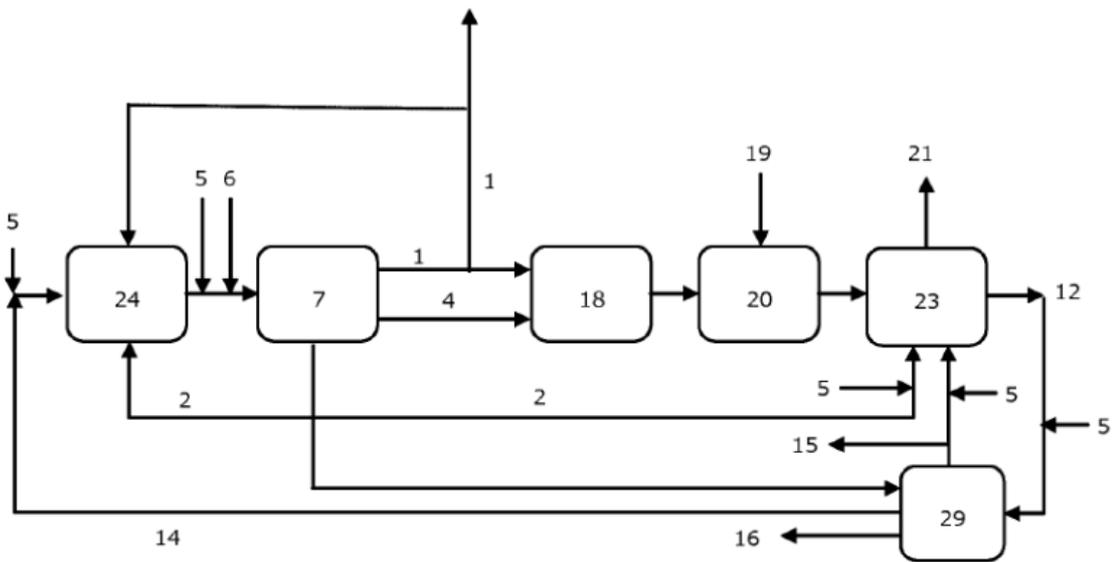


FIG. 4