(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 644 946**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/00	(2006.01)
C02F 1/66	(2006.01)
C02F 1/70	(2006.01)
C02F 1/76	(2006.01)
C02F 101/34	(2006.01)
C02F 103/36	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2015** **E 15190324 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 3159308**

(54) Título: **Tratamiento del agua residual procedente de la preparación de isoforona con neutralización, filtración y procedimiento químico de oxidación realizado posteriormente y subsiguiente reducción**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2017

(73) Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

CHANG, YUE;
KRECZINSKI, MANFRED;
MAIER, MARTIN y
WOYCIECHOWSKI, MATTHIAS

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 644 946 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

Tratamiento del agua residual procedente de la preparación de isoforona con neutralización, filtración y procedimiento químico de oxidación realizado posteriormente y subsiguiente reducción

El invento se refiere al tratamiento del agua residual procedente de la preparación de isoforona (IP) con neutralización, filtración y procedimiento químico de oxidación realizado posteriormente y subsiguiente reducción.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO2012/076314 se conoce un procedimiento para la preparación de isoforona (3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona).

A partir de los documentos WO2012/076314 y WO 2012/156187 se conoce un procedimiento para la preparación de isoforona, siendo sometida el agua procedente del sumidero al tratamiento por destilación de la fracción acuosa de una evaporación por descompresión y siendo devuelta el agua purificada resultante al proceso para la preparación de isoforona. El agua residual resultante no es purificada adicionalmente.

A partir del número de solicitud de patente europea EP 14195357.0-1351 se conoce un procedimiento para el tratamiento de un agua residual impurificada procedente de la preparación de isoforona (IP), isoforona-nitrilo (IPN) e isoforona-diamina (IPDA), pudiendo ser tratada mediante una oxidación el agua residual procedente de la preparación de isoforona.

Otro procedimiento para el tratamiento de un agua residual de isoforona es conocido a partir del documento de patente alemana DE4428413A1.

La misión consistió en mejorar la calidad del agua residual, al contrario que en el estado de la técnica.

Se encontró que la formación de materiales sólidos a partir del agua residual de la preparación de isoforona se refuerza por una neutralización mediante desplazamiento del pH desde un pH de 12 hasta un pH de 6,5 a 8,5, y los materiales sólidos precipitados se pueden separar mediante filtración, así como que las sustancias constituyentes orgánicas disueltas en el agua residual se pueden disgregar mediante una oxidación química. Mediante este tratamiento se puede mejorar esencialmente la degradabilidad biológica del agua residual procedente de la preparación de IP.

Es objeto del invento un procedimiento para el tratamiento del agua residual procedente de la preparación de isoforona por
A) neutralización del agua residual alcalina procedente de la preparación de isoforona hasta llegar a un valor del pH de 6,5 a 8,5;
B) filtración de la mezcla de un líquido y de materiales sólidos que se ha obtenido a partir de la neutralización;
C) oxidación del material filtrado obtenido a partir de la filtración;
D) reducción del agente oxidante en el agua residual procedente de la oxidación.

Neutralización A)

El agua residual procedente de la preparación de isoforona es un agua residual en la que están contenidos materiales sólidos y numerosos compuestos complejos orgánicos. Este agua residual es fuertemente básica, tiene en la mayor parte de los casos un valor del pH de más de 13. Por lo tanto, el agua residual procedente de la preparación de IP, preferiblemente después de su tratamiento por destilación, tal como se describe p.ej. en los documentos WO2012/076314 y WO 2012/156187, es sometida a una neutralización en una primera etapa. Durante el enfriamiento del agua residual se forman materiales sólidos de compuestos orgánicos. Esta formación de materiales sólidos aparece de modo aumentado cuando el valor del pH del agua residual se desplaza en dirección a la región neutra (pH 7). Conforme al invento se conecta previamente una neutralización, antes de que el agua residual sea derivada a alcantarillas municipales, puesto que intervalo de valores del pH para la introducción indirecta de aguas residuales es usualmente de 6,5 a 8,5. Además de ello, el agua residual es degradable biológicamente sólo de una manera restringida, es decir en < 60%, incluso después de largos períodos de tiempo de adaptación en las instalaciones municipales de depuración de agua.
En el estado de la técnica, tal como en los documentos WO2012/076314 y WO 2012/156187, el agua residual procedente de la producción se trata como allí se describe y se evacúa a la alcantarilla.

Se encontró que se pueden formar cantidades suficientes de materiales sólidos en el caso de unos valores del pH de 6,5 – 8,5. Tanto los procedimientos “inline” como también los procedimientos estacionarios de neutralización se pueden usar para ello. En el caso de procedimientos de neutralización “inline”, los ácidos se mezclan con el agua residual a través de un mezclador estático. En el caso del procedimiento estacionario de neutralización, los ácidos se mezclan con el agua residual en un recipiente con ayuda de un mecanismo agitador.

El agua residual de IP es un agua residual que se ha tamponar, la cual según la estabilidad del proceso es dependiente en muy gran manera del separador de aguas residuales, por lo que se prefiere para el presente caso el procedimiento estacionario de neutralización.

Como ácidos se pueden emplear para la neutralización todos los ácidos inorgánicos y orgánicos. Para una neutralización eficiente se prefiere en el presente caso el ácido sulfúrico.

Por lo general, la neutralización se puede llevar a cabo conforme al invento bajo presión o sin presión a unas temperaturas de 0 a 100°C y con un valor del pH de 6,5 a 8,5.

La neutralización se lleva a cabo preferiblemente sin presión en el intervalo de temperaturas de 20 - 40°C y con un valor del pH de 7 a 7,5, de manera especialmente preferida a un pH de 7,0 - 7,25, pudiendo formarse la cantidad máxima de materiales sólidos.

Preferiblemente, las dosificaciones de ácidos se efectúan en dos escalones, llevándose a cabo el primer escalón de dosificación con un ácido concentrado, preferiblemente H_2SO_4 al 90-96 % en peso o HCl al 30-35 % en peso, cercanamente por encima del vértice, que según el estado de funcionamiento se encuentra situado entre unos pH de 11-10,5, se lleva a cabo la disminución del pH, y en el segundo escalón de dosificación se aproxima de nuevo lentamente a un pH de 7-7,2 con un ácido diluido, preferiblemente con H_2SO_4 al 5-15 % en peso o HCl al 5-10 % en peso.

Filtración B)

En una segunda etapa B) se efectúa la filtración de la mezcla constituida a base de un líquido y de materiales sólidos, que se ha obtenido a partir de la neutralización.

La filtración se puede llevar a cabo en uno o varios equipos de filtración. El agua residual neutralizada con los materiales sólidos formados se introduce en una filtración sin presión. Los materiales sólidos son unos finos copos, que se pueden machacar bajo una fuerte presión o una carga mecánica. La fase acuosa pasa finalmente con la fuerza de la gravedad a través del filtro, los materiales sólidos quedan atrás. Los materiales sólidos pueden ser retenidos ampliamente, ya no causan adherencias ni obstrucciones en los/las siguientes aparatos y conducciones tubulares. Mediante la filtración de los materiales sólidos se disminuye un 20-60 % de los compuestos orgánicos en forma de materiales sólidos. Sin embargo, las tortas de filtración, después de otra deshidratación adicional, se pueden evacuar por separado de manera esencialmente más favorable.

Los materiales sólidos se pueden separar muy bien al realizar las filtraciones. La anchura de mallas de los filtros puede variar entre 0,1 – 25 µm. Se prefieren unos filtros con 0,5 - 2 µm. La filtración se puede efectuar con filtros de cartuchos, filtros de bolsas o similares. Se prefiere el filtro de bolsas en un alojamiento con múltiples empleos.

La filtración se puede llevar a cabo con y sin presión a unas temperaturas de 15 a 45°C en un equipo o varios equipos, pudiendo estar dispuestos éstos de manera paralela y/o consecutiva. Preferiblemente la filtración se lleva a cabo a unas temperaturas de 20 a 30°C.

Se prefiere llevar a cabo la filtración sin presión y a unas temperaturas de 20 a 30°C. Los materiales sólidos se pueden separar muy bien en el caso de una filtración sin presión con una anchura de mallas situada por debajo de 10 µm, particularmente de 1 µm (desde ultra- hasta nanofiltración). La filtración sin presión puede efectuarse con un filtro de bolsas, con un filtro de cartucho u otro tipo. La fase acuosa pasa a través del filtro. los materiales sólidos quedan atrás, y forman unas tortas de filtro. Se prefiere el filtro de bolsas en un alojamiento con múltiples empleos.

Según sea el procedimiento de filtración, las tortas de filtro se pueden desaguar al final del proceso de filtración mediante una conducción de aportación de aire a presión. El final del proceso de filtración es apreciable cuando la presión aumenta significativamente en el alojamiento del filtro. Las tortas de filtro se evacuan como residuo especial.

El filtro no provoca ninguna adherencia ni tampoco obstrucciones en los/las siguientes aparatos y conducciones tubulares. Mediante la filtración de los materiales sólidos se reduce hasta un 60 % de todos los compuestos orgánicos, medido como CSB según la norma DIN 38 409-H41, alternativamente el ensayo en cubeta de Hach-Lange (acrónimo de Chemische Sauerstoff Bedarf = consumo químico de oxígeno).

Oxidación C)

Mediante un tratamiento previo por oxidación se disgregan compuestos complejos orgánicos en el agua residual y se oxidan directamente para formar principalmente CO_2 y agua.

El material filtrado contiene otros compuestos orgánicos que no pueden ser reducidos por una precipitación y una filtración previas. Los compuestos orgánicos se tratan en una tercera etapa C) a través de una oxidación química por adición de agentes oxidantes, preferiblemente hipoclorito de sodio. El material filtrado se introduce en el reactor de la oxidación, en cuya conducción de aportación se añade una solución al 5-15 % en peso con por lo menos un agente oxidante, preferiblemente una solución de hipoclorito de sodio. El intervalo de pH de la reacción durante la oxidación varía entre los pH 7 y 8. La temperatura de reacción es de 20-45°C. Las cantidades empleadas de la solución con el agente oxidante, preferiblemente una solución de hipoclorito de sodio, son dependientes de la concentración de la solución y de las cantidades de los compuestos orgánicos, medidas como CSB. El intervalo de dosificación es preferiblemente de 50-85 ml (como máximo 100 ml) por g de CSB con una solución de NaOCl al 10 % en peso. La reacción puede llevarse a cabo en uno o múltiples escalones como un proceso de paso continuo o como un proceso discontinuo. el tiempo de permanencia hidráulico es de 2 a 8 horas. Un concepto de reactores continuos de múltiples etapas es aquí especialmente preferido, estando dispuestos consecutivamente dos reactores. Durante la reacción la vigilancia del pH y de la temperatura así como la dosificación de la solución con el agente oxidante, preferiblemente de una solución de NaOCl, se regulan preferiblemente de un modo continuo a través de sensores “online”. Si no fuese posible la vigilancia “online”, se pueden analizar regularmente muestras testigos, con el fin de poder controlar óptimamente el proceso.

Si llegasen a la oxidación otras aguas residuales distintas del agua residual de IP procedente de la etapa B), se debe de ensayar y tomar en cuenta una correspondiente adaptación del pH para la reacción. En el presente caso unas aguas residuales procedentes de la preparación de isoforonanitrilo (IPN) y/o de isoforonadiamina (IPDA) se aportan al agua residual de IP. Puesto que están presentes en el agua residual de IP e IPDA cianuros tanto combinados como también libres, la oxidación química debe de efectuarse con adición de agentes oxidantes, preferiblemente hipoclorito de sodio a un pH > 9,5, de manera tal que no se separa durante la oxidación nada de HCN gaseoso.

Reducción D)

Después de la oxidación el agente oxidante restante es reducido en una cuarta etapa D). Son apropiados en principio unos agentes reductores con los que se puede reducir el agente oxidante utilizado.

El preferido hipoclorito de sodio es reducido con Na_2SO_3, para que el hipoclorito de sodio como agente oxidante no provoque reacciones inesperadas de ningún tipo en subsiguientes procesos. En el mejor de los casos, unos compuestos orgánicos complejos mediante compuestos de hipoclorito para dar NH_4, CO_2 y H_2O así como compuestos halogenados. En el caso normal unos compuestos orgánicos complejos son oxidados para dar compuestos orgánicos más sencillos, NH_4, CO_2, H_2O así como compuestos halogenados.

En comparación con un agua residual recientemente formada y no tratada, este procedimiento mejora la degradabilidad biológica total del agua residual de IP en un 10-20 %, medido según el procedimiento de medición normalizado (ensayo de Zahn-Wellens DIN EN ISO 9888 o respectivamente OECD302B).

REIVINDCIACIONES

1. Un procedimiento para el tratamiento del agua residual procedente de la preparación de isoforona por

A) neutralización del agua residual alcalina procedente de la preparación de isoforona hasta llegar a un valor del pH de 6,5 a 8,5;
B) filtración de la mezcla de un líquido y de materiales sólidos que se ha obtenido a partir de la neutralización;
C) oxidación del material filtrado obtenido a partir de la filtración;
D) reducción del agente oxidante en el agua residual procedente de la oxidación C).

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la neutralización A) se lleva a cabo mediante un procedimiento “inline” o un procedimiento estacionario de neutralización.

3. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la neutralización A) se lleva a cabo mediante un procedimiento estacionario de neutralización, siendo añadidos los ácidos al agua residual en un recipiente con ayuda de un mecanismo agitador.

4. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la neutralización A) se lleva a cabo sin presión en el intervalo de temperaturas de 20-40°C y con un valor del pH de 7 a 7,5 preferiblemente con un pH de 7,0 - 7,25.

5. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en el caso de la neutralización A) las dosificaciones de los ácidos se efectúan en dos escalones, llevándose a cabo el primer escalón de dosificación con un ácido concentrado cercanamente por encima del vértice, que según el estado de funcionamiento está situado entre unos pH de 11-10,5, se lleva a cabo la disminución del pH, y en la segunda etapa de dosificación, con un ácido diluido se aproxima después de ello lentamente a un pH de 7-7,2.

6. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en el caso de la neutralización A) las dosificaciones de ácidos se efectúan en dos escalones, llevándose a cabo el primer escalón de dosificación con H_2SO_4 al 90-96 % en peso o HCl al 30-35 % en peso, cercanamente por encima del vértice, que según el estado de funcionamiento está situado entre unos pH 11 y 10,5, se lleva a cabo la disminución del pH y en el segundo escalón de dosificación se aproxima luego lentamente a un pH de 7-7,2 preferiblemente con H_2SO_4 al 5-15 % en peso o HCl al 5-10 % en peso.

7. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la filtración B) se lleva a cabo con o sin presión a unas temperaturas de 15 a 45 °C.

8. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la filtración B) se lleva a cabo sin presión y a unas temperaturas de 20 a 30 °C a través de un filtro con una anchura de mallas situada por debajo de 10 µm, particularmente a 1 µm.

9. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que durante la oxidación C) el intervalo de pH de la reacción varía entre pH 7-8 y la temperatura de reacción varía entre 20-45°C.

10. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la oxidación C) se lleva a cabo mediante una solución al 5-15 % en peso con por lo menos un agente oxidante.

11. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo mediante una solución al 5-15 % en peso con hipoclorito de sodio.

12. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la oxidación C) se efectúa como un proceso de paso continuo.

13. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el hipoclorito de sodio es reducido con Na_2SO_3en la etapa D).

14. Un procedimiento según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que unas aguas residuales procedentes de la preparación de isoforonanitrilo (IPN) y/o isoforonadiamina (IPDA) se aportan al agua residual de isoforona procedente de la etapa B) en la oxidación C), efectuándose la oxidación con adición de agentes oxidantes, preferiblemente hipoclorito de sodio, a un pH > 9,5.