

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 444**

51 Int. Cl.:

C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C07C 45/65 (2006.01)
C02F 1/04 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01)
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 101/38 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2014** **E 14195357 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 3026024**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2018

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
KREZINSKI, MANFRED;
JANSEN, ROBERT y
WOYCIECHOWSKI, MATTHIAS

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 673 444 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 aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona.

Estado de la técnica

A partir del documento WO 2012/076317 (PCT/(EP2011/070442) se conoce un procedimiento para la preparación de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

10 A partir del documento DE 44 28416 se conoce un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona.

Se describe detalladamente un procedimiento de tres etapas para la preparación de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, denominado en lo que sigue isoforona diamina, o abreviado IPDA, mediante

15 I. Preparación de isoforona por condensaciones de aldol catalizadas con acetona como educto;
 II. reacción de isoforona con ácido cianhídrico bajo formación de nitrilo de isoforona (IPN, 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexanona);
 III. hidrogenación catalítica y/o aminación reductora catalítica (también denominada hidrogenación aminante) de 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexanona, en lo que sigue denominada nitrilo de isoforona, o abreviado IPN, para dar isoforona diamina.

20 Al final de las tres etapas resulta un agua residual con los correspondientes productos finales y también sustancias de partida.

25 Misión de la presente invención era encontrar un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas con isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, ácido cianhídrico o sales del ácido cianhídrico, así como eventualmente otras sustancias, pudiendo aportarse al agua residual tratada obtenida con ello a un tratamiento biológico de aguas residuales. Especialmente, nitrilo de isoforona muestra una mala capacidad de degradación biológica. Con ayuda del ensayo de degradación conforme a la norma DIN EN ISO 9888, el agua residual de isoforona se clasificó con una reducción CSB < 15% como biológicamente no degradable.

Se encontró, que el procedimiento conforme a esta invención resuelve el problema.

30 Objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona, en el que estas aguas residuales contienen, en particular, isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, ácido cianhídrico o sales del ácido cianhídrico o sales de amonio, mediante

- 35 A)
1. Tratamiento de las aguas residuales procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona a partir de la reacción de isoforona con ácido cianhídrico mediante hidrólisis alcalina de nitrilo de isoforona para dar isoforona y las sales de ácido cianhídrico en un intervalo de pH de 12,5 a 13,7, a temperaturas de 60 a 200°C, preferiblemente a 80 hasta 180°C y de manera particularmente preferida a 95 hasta 120°C,
 - 40 y
 2. Las aguas residuales de 1. se tratan mediante una oxidación.

Descripción de la hidrólisis alcalina 1.

45 Las aguas residuales que resultan durante la preparación de nitrilo de isoforona, con un valor del pH de 1 a 2, contienen, junto a otros componentes del proceso, ~ 2000 ppm de nitrilo de isoforona. El nitrilo de isoforona contenido debe separarse, con el fin de que las aguas residuales puedan ser introducidas en la instalación biológica de depuración de aguas residuales.

La misión era reducir de manera significativa el contenido en nitrilo de isoforona, con el fin de poder aportar las aguas residuales directamente a la instalación biológica de depuración de aguas residuales.

50 La hidrólisis alcalina de nitrilos para dar los correspondientes ácidos carboxílicos es conocida de la bibliografía (Grundlagen Der Organischen Chemie, página 584, Joachim Buddrus).

Sorprendentemente, se encontró, y frente a ello es nuevo, el reconocimiento de que nitrilo de isofoforona se disocia en isofoforona en un determinado intervalo de temperaturas y un determinado intervalo de pH.

La hidrólisis alcalina, en un intervalo de pH de 12,5 a 13,7, de nitrilo de isofoforona se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 200°C, preferiblemente a 80 hasta 180°C y de manera particularmente preferida a 95 hasta 120°C.

- 5 Después de la hidrólisis alcalina se alcanza en el fondo de la columna de hidrólisis un contenido de nitrilo de isofoforona de como máximo 5 mg/l. La isofoforona resultante se retira por destilación, junto con otros compuestos de bajo punto de ebullición, p. ej., acetona, en la parte superior de la columna de hidrólisis y se aporta de nuevo al proceso antepuesto.
- 10 Bases adecuadas son en este caso todas las bases inorgánicas y orgánicas, en particular las de los metales del primer y segundo grupo principal del Sistema Periódico. Preferiblemente, se emplea lejía, en particular lejía de sosa. El valor del pH durante la hidrólisis varía de 12,5 a 13,7, preferiblemente de 13,0 a 13,5. El tiempo de permanencia en el fondo de la columna de hidrólisis depende de la concentración del nitrilo de isofoforona. Por norma general asciende a 10 hasta 30 minutos.
- 15 El IPN tratado era muy bien biológicamente degradable con un tiempo de adaptación > 30 días. Una reducción de CSB de >90% se había alcanzado después de aprox. 55 días. Los componentes destilables por arrastre se encontraban en ≤ 10% de la reducción de CSB total. Por consiguiente, no existen emisiones de aire de escape peligrosas durante la fase de ventilación en el tratamiento biológico de las aguas residuales.

Descripción de la oxidación

- 20 El procedimiento se caracteriza porque las aguas residuales de 1. son tratadas mediante una oxidación, de modo que tiene lugar una reducción significativa de CSB (CSB = demanda química de oxígeno, conforme a la norma DIN 38409 H41), el ácido cianhídrico contenido o sus sales se oxidan bajo la formación de dióxido de carbono, se pueden eliminar compuestos de amonio, y el agua residual resultante se puede introducir para el tratamiento ulterior en una instalación biológica de depuración de aguas residuales. La combinación de las etapas del procedimiento
- 25 posibilita una depuración más amplia que no sólo mediante una etapa, p. ej., una depuración biológica propiamente dicha. Preferiblemente, mediante la oxidación se alcanza una reducción de CSB significativa de al menos 50%, de manera particularmente preferida de 70%.

- La etapa de oxidación se caracteriza porque como agente oxidante se pueden emplear sustancias tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno activado (activado mediante hierro, UV u ozono), carbonato, pero
- 30 preferiblemente solución de hipoclorito sódico o hipoclorito generado in situ mediante la inyección de cloro. Además, la oxidación puede tener lugar mediante dióxido de cloro.

La oxidación puede realizarse en un amplio intervalo de pH, preferiblemente entre pH 11 y pH 5, comenzando con un valor elevado del pH y subsiguiente desplazamiento a valores del pH más bajos, durante el proceso de oxidación, p. ej., mediante una cascada a base de 3 reactores en los que se ajustan entonces diferentes valores del pH.

- 35 El procedimiento de oxidación se caracteriza, además, porque se puede llevar a cabo a temperaturas ambiente, como también a temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de la reacción. El intervalo de temperaturas preferido durante la oxidación se encuentra en este caso entre 10 y 50°C.

Objeto de la invención es también un procedimiento, caracterizado porque las aguas residuales se someten a continuación del procedimiento arriba descrito a un tratamiento biológico de las aguas residuales.

- 40 La invención se explica con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplos de A) 1.

Ejemplo 1

Hidrólisis en tandas

- 45 En una columna de hidrólisis se disolvió un agua residual sintética con 12 g de nitrilo de isofoforona en 1500 g de agua, se ajustó con 7 g de NaOH a un valor del pH de 13 y se mantuvo a reflujo durante 2 horas a 100°C. El subsiguiente análisis por GC del producto del fondo mostraba un contenido en isofoforona de 2 mg/l. Durante la hidrólisis se separaron por destilación 100 ml y el análisis por GC del destilado mostró un contenido en isofoforona de 1385 mg/l.

- 50 El agua residual (producto del fondo), así obtenida, pudo tratarse sin problemas en la depuración biológica de las aguas residuales dispuesta a continuación.

Ejemplo 2

Hidrólisis continua a pH 13,7

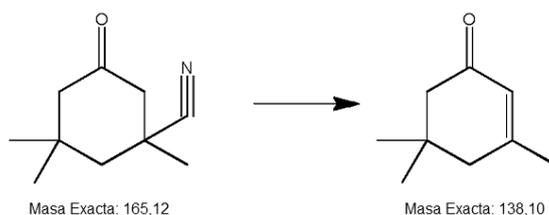
En el fondo de la columna de hidrólisis se introdujeron de manera continua 750 ml/h de aguas residuales procedentes de una instalación del proceso con un contenido en nitrilo de isofoforona de 1885 mg/l.

5 A través de una regulación del nivel del fondo se ajustó un tiempo de permanencia en el fondo de 1,5 horas, y el valor del pH en el fondo se ajustó a pH 13,7 mediante dosificación de NaOH al 20%.
La temperatura en el fondo de la columna ascendió a 102°C.

10 A lo largo de un espacio de tiempo de 6,5 horas se introdujeron de esta forma 4875 ml de aguas residuales del proceso a través de la columna de hidrólisis. El análisis por GC del producto del fondo que salía mostraba todavía un contenido residual en nitrilo de isofoforona de 1 mg/l y un contenido en isofoforona de 83 mg/l.

A las 6,5 horas se retiraron en la parte superior de la columna 340 ml de destilado. El análisis por GC mostró un contenido en isofoforona de 14900 mg/l.

15 Formación del balance:



por cada 1000 mg de IPN pueden resultar 836 mg de IP

IPN de partida: 4,875 l*1885 mg/l = 9189 mg de IPN; → 7682 mg de IP

Rendimiento de IP

- 20
1. En el destilado: 340 ml*14900 ml / 1000 = 5066 mg de IP
 2. En el fondo: 4535 ml * 83 mg/l 1000 = 376 mg de IP

Se pudieron detectar analíticamente 70,8% de la cantidad teóricamente posible de isofoforona.

25 Ejemplo 3

Hidrólisis continua a pH 11

En el fondo de la columna de hidrólisis se introdujeron de manera continua 750 ml/h de aguas residuales procedentes de una instalación del proceso con un contenido en nitrilo de isofoforona de 1885 mg/l.

30 A través de una regulación del nivel del fondo se ajustó un tiempo de permanencia en el fondo de 1,5 horas, y el valor del pH en el fondo se ajustó a pH 11 mediante dosificación de NaOH al 20%.

La temperatura en el fondo de la columna ascendió a 102°C.

A lo largo de un espacio de tiempo de 6,0 horas se introdujeron de esta forma 4500 ml de aguas residuales del proceso a través de la columna de hidrólisis. El análisis por GC del producto del fondo que salía mostraba todavía un contenido residual en nitrilo de isofoforona de 620 mg/l y un contenido en isofoforona de 53 mg/l.

35 Ejemplo 4

Hidrólisis continua a pH 9

En el fondo de la columna de hidrólisis se introdujeron de manera continua 750 ml/h de aguas residuales procedentes de una instalación del proceso con un contenido en nitrilo de isofoforona de 1885 mg/l.

40 A través de una regulación del nivel del fondo se ajustó un tiempo de permanencia en el fondo de 1,5 horas, y el valor del pH en el fondo se ajustó a pH 9 mediante dosificación de NaOH al 20%.

ES 2 673 444 T3

La temperatura en el fondo de la columna ascendió a 102°C.

- 5 A lo largo de un espacio de tiempo de 5,0 horas se introdujeron de esta forma 3750 ml de aguas residuales del proceso a través de la columna de hidrólisis. El análisis por GC del producto del fondo que salía mostraba todavía un contenido residual en nitrilo de isoforona de 1284 mg/l y un contenido en isoforona de 15 mg/l.

Análisis por GC:

Ajustes de GC	Agilent 6890N	
Software Chromeleon	EXTRELUT	
Columnas de separación	HP-5	30 m; 0,25 mm DI Capilar de sílice fundida: 0,25 µm de grosor de película
Temperaturas	Inyector	250°C
	Detector (FID)	250°C
	Horno	80°C // 4 min // 7°C/min // 180°C // 17 min
Gas portador	Helio	Presión de la columna de 17 psi
	Salida de fragmentos 16 ml/min	Lavado del septo 2,0 ml/min
Gases de combustión	35 ml/min de hidrógeno 300 ml/min de aire 20 ml/min de gas de reposición	
Aparatos / Reactivos	Columnas Extrelut NT1 Razón social Merck	Solución patrón 3,0 mg de n-C ₁₄ H ₃₀ en 6 ml de CCl ₄
Preparación de muestras	100 ml de muestra se ajustaron a pH 2 con solución de HCl (factor de dilución). La columna Extrelut NT1 se coloca en la balanza de análisis; se añaden y pesan 1 ml de la muestra ajustada en condiciones ácidas. Dejar actuar durante 10 min y eluir con 6 ml de solución patrón. El material eluido se recoge en una probeta graduada, se lee la cantidad de material eluido y se inyectan 2 µL en la GC.	
Volumen de inyección	2,0 µl de solución de muestra	
Evaluación	Método de patrón interno Resultado = mg de C ₁₄ (= ml de material eluido x 0,5) x Ai x RRF x factor de dilución x 10 ⁶ (peso neto en mg x A h)	

Ejemplos con respecto a la oxidación.

Ejemplo 5

- 10 Una mezcla de aguas residuales, caracterizada por una concentración de CSB de 3170 mg/l, se calentó hasta 40°C y se hizo reaccionar con una solución de hipoclorito sódico a aprox. 10%. El valor del pH en la mezcla al comienzo de la reacción ascendió a 12,9; la temperatura a 40°C. En el transcurso de aprox. 3 horas, el valor del pH descendió a 9,3 y, a continuación, se redujo con ácido sulfúrico a un valor del pH de 7,7. Después de otra hora de tiempo de reacción, la reacción se detuvo, destruyéndose el resto remanente de hipoclorito sódico con sulfito de sodio.
- 15 La concentración de CSB medida después de la reacción, medida con la cubeta test de Hach Lange, se encontraba en este ensayo en 1240 mg/l, correspondiente a una tasa de eliminación de CSB de 60,8%. En un ensayo de degradación biológico estadístico subsiguiente para la simulación de una instalación biológica para la depuración de aguas residuales pudo determinarse una degradación de CSB mejorada de 46% con respecto al 36% de la mezcla de aguas residuales no tratada. En relación con el contenido de NH₄-N (amonio-nitrógeno), éste pudo reducirse en el marco del tratamiento oxidativo a una concentración de < 5 mg/l de NH₄-N. Medido con la cubeta test de Hach Lange.

Para las introducciones de aguas residuales en las aguas están establecidas por el legislador determinados valores límites para compuestos nitrogenados.

- 25 El objetivo para el valor límite para NH₄N en las aguas residuales procedentes de la instalación de clarificación asciende, conforme a la invención, a menor que o igual a 10 mg/l. Medido con la cubeta test de Hach Lange. Durante la depuración biológica de aguas residuales, NH₄-N se transforma entonces, bajo la aportación de oxígeno y a través de NO₂-N, en NO₃-N.

Ejemplo 6

- 30 Un agua residual procedente de una producción de nitrilo de isoforona, caracterizada por un contenido en CSB de 4900 mg/l, se calentó hasta aprox. 40°C y se hizo reaccionar con una solución al aprox. 10% de hipoclorito sódico. El

valor del pH en la mezcla al comienzo de la reacción ascendió a 11,3; la temperatura a 40°C. En cada caso después de una o bien de dos horas de tiempo de reacción, se continuó dosificando solución de hipoclorito, y el valor del pH se corrigió, en caso necesario, con NaOH en dirección a pH ~ 10. Después de un tiempo de reacción de aprox. 3 horas, el valor del pH se redujo con ácido sulfúrico a un valor del pH de 7,3. En el transcurso de otra hora de tiempo de reacción, el valor del pH descendió a aprox. 6,7. A continuación, se detuvo la reacción destruyendo el resto remanente de hipoclorito sódico con sulfito de sodio. La concentración de CSB, medida después de la reacción, medida con la cubeta test de Hach Lange se encontraba en este ensayo en 1300 mg/l, correspondiente a una tasa de eliminación de CSB de 73%. En un ensayo de degradación biológica estadístico subsiguiente para la simulación de una instalación biológica de depuración de aguas residuales, se pudo determinar una degradación mejorada de CSB de 50% con respecto al 14% del agua residual no tratada.

En relación con el contenido en NH₄-N, éste pudo reducirse en el marco del tratamiento oxidativo a una concentración de < 5 mg/l NH₄-N. Medido con la cubeta test de Hach Lange.

Método de medición:

Cubeta test de Hach Lange medida conforme a las normas ISO 6060-1989, DIN 38409-H41-H44.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona,
- 5 Mediante
- 10 A) tratamiento de las aguas residuales procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona a partir de la reacción de isoforona con ácido cianhídrico mediante hidrólisis alcalina de nitrilo de isoforona para dar isoforona y las sales de ácido cianhídrico en un intervalo de pH de 12,5 a 13,7, a temperaturas de 60 a 200°C, y
- 15 B) tratamiento de las aguas residuales de 1. mediante oxidación con un agente oxidante elegido de peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno activado (activado mediante hierro, UV u ozono), carbonato, solución de hipoclorito sódico, mediante hipoclorito generado in situ mediante la inyección de cloro, y dióxido de cloro.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que estas aguas residuales contienen isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, ácido cianhídrico o sales del ácido cianhídrico.
- 25 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis alcalina tiene lugar a temperaturas de 80 a 180°C.
- 30 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la isoforona resultante se retira por destilación, junto con otros compuestos de bajo punto de ebullición, en la parte superior de la columna de hidrólisis y se aporta de nuevo al proceso antepuesto.
- 35 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la hidrólisis alcalina se emplean bases de los metales del primer y segundo grupo principal del Sistema Periódico.
- 40 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo en un intervalo de pH entre pH 11 y pH 5.
- 45 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo en un intervalo de pH entre pH 11 y pH 5 en una cascada de 3 reactores en los que se ajustan los distintos valores del pH.
- 50 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 10 y 50 °C.
- 55 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que las aguas residuales se someten a continuación a un tratamiento biológico de las aguas residuales.