

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 812**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)

B01D 61/04 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2014 PCT/EP2014/061595**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195364**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2014 E 14728190 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3003985**

54 Título: **Proceso para la reducción del carbono orgánico total en aguas residuales**

30 Prioridad:

04.06.2013 EP 13170484

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

27.12.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BÄR, HOLGER;
GOLTZ, HARLAN, R.;
LINDNER, JOERG y
LENZ, ASTRID**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 694 812 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

Proceso para la reducción del carbono orgánico total en aguas residuales

La presente invención se refiere a un proceso para la reducción del carbono orgánico total (TOC) en aguas residuales obtenidas a partir de un proceso para la preparación de un óxido de olefina.

- 5 Los óxidos de olefina pertenecen a los compuestos químicos básicos más importantes. La producción anual de óxidos de olefina tales como óxido de etileno u óxido de propileno asciende en cada caso a casi un millón de toneladas al año. Por ejemplo, los óxidos de olefinas se usan ampliamente como compuestos de partida en la síntesis de etilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicol, poliéter polioles, que a su vez se usan como materiales de partida en la producción de polímeros tales como poliésteres o poliuretanos.
- 10 Se han desarrollado varias rutas de producción para la preparación de un óxido de olefina partiendo de una olefina para satisfacer la gran demanda de óxidos de olefina. Por ejemplo, una ruta preferente para la producción de un óxido de olefina que ya se ha implementado con éxito a gran escala es la epoxidación de la olefina con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico y un catalizador heterogéneo.
- 15 La mezcla de reacción formada inicialmente en la epoxidación catalítica de una olefina con peróxido de hidrógeno contiene generalmente un disolvente orgánico, agua, el óxido de olefina, opcionalmente olefina sin reaccionar, y productos secundarios o subproductos oxigenados. Algunos ejemplos de productos secundarios o subproductos oxigenados, en particular en el caso de que se haga reaccionar propeno con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno para obtener óxido de propileno, pueden incluir alcohalcoholes, glicoles, alfa-hidroperoxialcoholes, formaldehído, acetaldehído, hidroxiacetona, y similares.
- 20 En la producción a gran escala, la mezcla de reacción formada inicialmente que comprende el óxido de olefina se somete habitualmente a un proceso de procesamiento corriente abajo que comprende varias etapas de separación y otras etapas de procesamiento. La olefina sin reaccionar y el disolvente orgánico empleados requieren una recuperación eficaz con una pureza suficiente para su reutilización. Además, considerando en particular la producción a gran escala de óxidos de olefinas, se pueden producir numerosos productos secundarios o subproductos en cantidades suficientemente grandes para que se puedan usar, después de una separación eficaz adecuada, como compuestos químicos para otro uso.
- 25 El agua presente en la mezcla de reacción formada inicialmente se origina en la solución acuosa de peróxido de hidrógeno o es uno de los productos estequiométricos de la reacción de epoxidación. Esto asciende a varios millones de toneladas de aguas residuales industrial por año obtenidas en la producción de óxido de olefina. Estas aguas residuales requieren un tratamiento exhaustivo para retirar los contaminantes antes de su reutilización o su liberación al medio ambiente.
- 30 Entre las publicaciones que cubren la preparación de óxidos de olefina, solo unas pocas se preocupan por el tratamiento de las aguas residuales o la recuperación de productos secundarios o subproductos de la mezcla de reacción.
- 35 El documento de Patente WO-A 2004/000773 se refiere a un proceso de separación de 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol de composiciones acuosas, que comprende la retirada de agua de la composición acuosa que comprende 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol hasta una concentración de 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol de al menos un 90 % en peso en total y el aislamiento de 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol o las mezclas de los mismos por medio de destilación. De acuerdo con el documento de Patente WO-A 2004/000773, la retirada de agua de la composición acuosa se puede conseguir mediante una membrana de separación. De ese modo, la composición acuosa que comprende 2-metoxi-1-propanol y 1-metoxi-2-propanol se pone en contacto con una membrana semipermeable e hidrófila en un aparato adecuado en fase líquida como etapa de pervaporación o en fase gaseosa como etapa de permeación de vapor. A través de la membrana semipermeable se establece una diferencia de presión. El permeato contendrá básicamente agua y solo una cantidad minoritaria de 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol. De acuerdo con el documento de Patente WO-A 2004/000773, la mayor cantidad de 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol alimentada al aparato no pasará a través de la membrana y se podrá recoger como un retentado con un contenido reducido de agua.
- 40 El documento de Patente US-A 5.599.955 describe un proceso integrado para la producción de óxido de propileno partir de una corriente de alimentación tal como gas de síntesis. En el proceso, se produce óxido de propileno a partir de una corriente de alimentación que comprende hidrógeno y un óxido de carbono. La corriente de propileno se epoxida con el peróxido de hidrógeno que se ha producido a partir del hidrógeno separado de una parte de la corriente de alimentación. La corriente de agua utilizada producida por la reacción de epoxidación se trata para retirar componentes pesados y devolverla a la zona de producción de peróxido de hidrógeno. El reciclado del agua utilizada desde la zona de reacción de epoxidación y la retirada de los compuestos pesados elimina una corriente de
- 45
- 50

agua de valor bajo, y la recuperación de hidrocarburos pesados a partir de la misma produce un producto secundario valioso. La corriente de agua utilizada se hace pasar a una zona de separación tal como un evaporador, una zona de destilación o una zona de adsorción.

5 El documento de Patente US-A 2002/010378 desvela un proceso compuesto para someter etileno a oxidación catalítica en fase gaseosa mediante el que se obtiene óxido de etileno y que hace que este óxido de etileno reaccione con agua para obtener de ese modo etilenglicol. En la producción de etilenglicol mediante el suministro de la solución acuosa de etilenglicol a un tratamiento de concentración en el evaporador de múltiples efectos, el método contemplado por el documento de Patente US-A 2002/010378 para la producción de etilenglicol comprende utilizar como fuente de calentamiento al menos una etapa específica del vapor generado en el evaporador de múltiples efectos.

15 El documento de Patente US-A 6.288.287 desvela un proceso para la preparación de un glicerol a partir de una composición de glicerol en bruto que comprende un glicerol, un diol y agua, que comprende alimentar la composición de glicerol en bruto a un aparato de preparación que comprende dos o más torres de evaporación instantánea conectadas en serie y una torre de destilación conectada a una torre de evaporación instantánea final, en el que la fracción de fondo de cada torre de evaporación instantánea se alimenta a la torre de evaporación instantánea posterior.

20 El documento de Patente US-A 5.269.933 y el documento de Patente EP-A 0 532 905 desvelan un método para la separación de una mezcla de un fluido orgánico y agua, tal como ácidos carboxílicos que incluyen ácido acético y ácido propiónico, aminas aromáticas que incluyen anilina, fenol, y glicerina. El método es una combinación de una destilación, una pervaporación selectiva de agua y una ósmosis inversa y es particularmente adecuado para la separación de glicol y agua. El proceso de acuerdo con el documento de Patente US-A 5.269.933 comprende destilar la mezcla, llevar a cabo una pervaporación selectiva de agua hasta un producto de fondo obtenido a partir de la etapa de destilación para obtener un residuo y un permeato, aplicar una etapa de ósmosis inversa a al menos el destilado para obtener un residuo y un permeato, y alimentar el residuo obtenido de la ósmosis inversa a la etapa de destilación, de un modo tal que el fluido orgánico segregado esté presente como residuo de la pervaporación selectiva de agua, y el agua segregada esté presente como el permeato de la etapa de pervaporación selectiva de agua así como el permeato de la etapa de ósmosis inversa.

25 De acuerdo con el documento de Patente EP-A 0 324 915, se pueden separar materiales valiosos de soluciones acuosas por extracción y/o destilación; la solución se puede concentrar mediante ósmosis inversa en una etapa corriente arriba. Los materiales valiosos se separan únicamente por destilación después de la concentración de la solución opcionalmente mediante ósmosis inversa de múltiples etapas. De acuerdo con el proceso que se desvela en el documento de Patente EPA 0 324 915 A, el material valioso deja la columna de destilación con la corriente del fondo o la corriente superior.

35 El documento de Patente WO-A 01/00534 se refiere a un proceso para el tratamiento de aguas residuales a partir de un proceso de producción de monómero de estireno/óxido de propileno, comprendiendo el proceso de tratamiento someter las aguas residuales que comprenden contaminantes orgánicos a un tratamiento de concentración de congelación seguido de un tratamiento de ósmosis inversa. El documento de Patente EP-A 2 000 197 desvela que se puede disponer una columna empaquetada con carbón activo antes de una membrana de ósmosis inversa para la retirada de sustancias orgánicas, de un modo tal que se prevengan la obstrucción y la incrustación de la membrana. El documento de Patente CN-B 102 188 501 se refiere a un método de extracción y separación de componentes de antraquinona de ruibarbo. El documento de Patente WO-A 2014/166821 desvela un método para el tratamiento de agua de las industrias del petróleo y gas que incluye el agua producida en los yacimientos de petróleo y gas. El documento de Patente JP-A 2003/236528 describe un tratamiento de agua de ciudad, que contiene etanol, metanol, acetona y alcohol isopropílico. El documento de Patente US-A 3.810.833 desvela un proceso para la retirada de especies de anión de vanadio disueltas y disulfonatos de antraquinona/ácidos disulfónicos de un licor de efluente obtenido a partir del tratamiento de autoclave de una torta de azufre producida en un proceso para la retirada de sulfuro de hidrógeno de gases combustibles o hidrocarburos líquidos.

40 El documento de Patente US-A 6.712.882 desvela un proceso para el tratamiento de aguas residuales a partir de un proceso industrial para la producción de óxido de propileno, proceso que implica las etapas de (a) someter las aguas residuales a un tratamiento de evaporación de múltiples efectos que da como resultado una fracción superior de vapor y una fracción de fondo líquida que contiene los contaminantes no volátiles; y (b) condensar al menos parte de la fracción superior vaporosa en una corriente líquida que es objeto de un tratamiento de arrastre de vapor dando como resultado una corriente de cabecera que contiene material inorgánico residual volátil y agua purificada como corriente de fondo líquida.

45 Después de la producción de un óxido de olefina y su posterior procesamiento corriente abajo, las aguas residuales separadas de forma adecuada comprenderán por lo general trazas de ciertos compuestos oxigenados. Una de las estrategias para retirar los compuestos oxigenados con el fin de cumplir con los estándares de pureza en caso de la reutilización o de la reglamentación medioambiental es someter las aguas residuales a un tratamiento de ósmosis

5 inversa. Tal tratamiento de aguas residuales se describe en el documento de Patente WO-A 2007/074066 que desvela un proceso para la separación de al menos un propilenglicol de una mezcla (M) que comprende agua y dicho propilenglicol, comprendiendo dicho proceso (I) evaporar la mezcla en al menos dos etapas de evaporación y/o destilación a presiones de operación decrecientes de los evaporadores y/o las columnas de destilación para obtener la mezcla (M') y la mezcla (M''); y (II) separar la mezcla (M') obtenida en (I) en al menos una etapa de destilación adicional, para obtener una mezcla (M-I) que comprende al menos un 70 % en peso de agua y una mezcla (M-II) que comprende menos de un 30 % en peso de agua.

10 Sin embargo, en particular cuando se alimentan las aguas residuales a alto rendimiento a la unidad de ósmosis inversa, se puede observar una rápida desactivación de la membrana de ósmosis inversa en ciertos casos, necesitando una regeneración frecuente y costosa y/o el reemplazo de la membrana de ósmosis inversa.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso ventajoso para el tratamiento de las aguas residuales que se obtienen en un proceso para la preparación de un óxido de olefina, que en particular permita evitar los problemas observados con respecto a la membrana de ósmosis inversa.

15 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que la desactivación de una membrana de ósmosis inversa usada en el tratamiento de aguas residuales de una mezcla acuosa que se obtuvo partir de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, preferentemente óxido de propileno, se puede retrasar considerablemente si corriente arriba de la membrana de ósmosis inversa, preferentemente directamente corriente arriba de la membrana de ósmosis inversa, la mezcla acuosa se somete a una etapa de adsorción donde se adsorbe de forma adecuada al menos un compuesto orgánico oxigenado contenido en la mezcla acuosa en un agente adsorbente.

20 Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la reducción del carbono orgánico total (TOC) en una mezcla acuosa M1 obtenida como aguas residuales de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, comprendiendo el proceso para la reducción del TOC:

- 25 (a) poner en contacto la mezcla M1 que contiene al menos un compuesto oxigenado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono con un agente adsorbente y adsorber al menos una parte de un compuesto oxigenado en el agente adsorbente;
- (b) separar una mezcla acuosa M2 del agente adsorbente, empobreciéndose la mezcla M2 en el compuesto oxigenado adsorbido en (a);
- 30 (c) separar un compuesto oxigenado de la mezcla M2 obtenida en (b) sometiendo la mezcla M2 a ósmosis inversa en al menos una unidad de ósmosis inversa que contiene una membrana de ósmosis inversa para obtener una mezcla acuosa M3 que está empobrecida en este compuesto oxigenado, en el que al menos un compuesto oxigenado contenido en la mezcla M1 se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, y las combinaciones de dos o más de los mismos; en el que un compuesto oxigenado adsorbido en (a) es antraquinona y o un derivado de antraquinona; en el que el derivado de antraquinona se selecciona entre el grupo que consiste en alquil C2-C5 antraquinonas y las combinaciones de dos o más de las mismas; y en el que la antraquinona y/o el derivado de antraquinona están contenidos en la mezcla M1 en una cantidad en el intervalo de 1 a 100 ppb en peso con respecto al peso total de la mezcla M1, en el que al menos un 80 % de la antraquinona y/o el derivado de antraquinona contenidos en la mezcla M1 se adsorbe en (a).

40 Mediante el empleo de esta etapa de adsorción corriente arriba de acuerdo con la presente invención, el tiempo de funcionamiento de una unidad de ósmosis inversa se vería aumentado de forma significativa y, de ese modo, se podrían evitar la regeneración frecuente y costosa y/o el reemplazo de la membrana de ósmosis inversa. Por lo tanto, el proceso global del tratamiento de las aguas residuales obtenidas de un proceso para la preparación de un óxido de olefina y el tratamiento de las aguas residuales se podría aumentar con respecto a sus características ecológicas y económicas que son de gran importancia particular en lo que respecta a procesos a gran escala tales como la producción de óxidos de olefina, en particular óxido de propileno.

Etapas (a)

50 La etapa (a) del proceso de la presente invención comprende poner en contacto una mezcla M1 obtenida como aguas residuales de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, conteniendo la mezcla M1 al menos un compuesto oxigenado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, con un agente adsorbente y adsorber al menos una parte de un compuesto oxigenado en el agente adsorbente para reducir el carbono orgánico total (TOC) en la mezcla M1.

55 El término "TOC" como se usa en la presente invención es la cantidad de carbono unido en un compuesto orgánico presente en los sistemas acuosos. La determinación de TOC es habitualmente un proceso en dos etapas, que comprende acidificar una muestra y lavar abundantemente con nitrógeno o helio para retirar el carbono inorgánico en forma de CO₂, seguido de la oxidación completa de las fuentes de carbono orgánico remanentes también a CO₂.

El CO₂ que se origina de las fuentes de carbono orgánico se puede detectar a través de medición de conductividad o infrarrojos. La oxidación completa de los compuestos orgánicos se consigue por combustión, fotooxidación u oxidación con persulfato. Preferentemente, se entiende que el TOC de acuerdo con la presente invención se determina de acuerdo con la norma DIN EN 1484.

- 5 Generalmente, el contenido de agua de la mezcla M1 no está sometido a restricciones específicas. Preferentemente, la mezcla acuosa M1 contiene agua en una cantidad de al menos un 95 % en peso, más preferentemente al menos un 98 % en peso, más preferentemente al menos un 99 % en peso, más preferentemente al menos un 99,4 % en peso con respecto al peso total de la mezcla acuosa M1.

- 10 Generalmente, el contenido de la mezcla M1 con respecto al al menos un compuesto oxigenado no está sometido a restricciones específicas. Preferentemente, la mezcla acuosa M1 contiene el al menos un compuesto oxigenado en una cantidad de como máximo un 1 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,3 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,2 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla acuosa M1. Más preferentemente, la mezcla acuosa M1 contiene el al menos un compuesto oxigenado en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,01 a un 0,5 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,3 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,2 % en peso.

- 15 La expresión "compuesto oxigenado" como se usa de acuerdo con la presente invención se define como un compuesto químico que contiene oxígeno como parte de su estructura química. El al menos un compuesto oxigenado contenido en la mezcla M1 tiene de 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono. Los intervalos preferentes adicionales pueden incluir de 2 a 10 átomos de carbono o de 4 a 12 átomos de carbono o de 4 a 16 átomos de carbono o de 5 a 16 átomos de carbono.

El compuesto oxigenado contenido en la mezcla M1 se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, y las combinaciones de dos o más de los mismos.

- 25 Los derivados de antraquinona se seleccionan entre el grupo que consiste en alquil C₂-C₅ antraquinonas, seleccionadas preferentemente entre el grupo que consiste en 2-etilantraquinona, tetrahydro-2-etilantraquinona, 2-isopropilantraquinona, 2-sec-butilantraquinona, 2-t-butilantraquinona, 2-sec-amilantraquinona, 1,3-dimetilantraquinona, 2,3-dimetilantraquinona, 1,4-dimetilantraquinona, 2,7-dimetilantraquinona, amilantraquinona, tetrahydroamilantraquinona, y las combinaciones de dos o más de las mismas.

- 30 Una fuente de la antraquinona y/o los derivados de antraquinona es el peróxido de hidrógeno que se usa preferentemente como agente de epoxidación para la preparación del óxido de olefina a partir de la olefina respectiva, preferentemente para la preparación de óxido de propileno a partir de propeno, opcionalmente mezclado con propano.

- 35 El peróxido de hidrógeno se produce casi exclusivamente a través del proceso de antraquinona. Este proceso se basa en la hidrogenación catalítica de una antraquinona y/o un derivado de la misma para formar el correspondiente compuesto de antrahidroquinona. El compuesto de antrahidroquinona se hace reaccionar además con oxígeno para formar peróxido de hidrógeno que posteriormente se extrae con agua. El ciclo se reinicia con la rehidrogenación del compuesto de antraquinona que se ha formado de nuevo en la oxidación. Es concebible que en la extracción del peróxido de hidrógeno puedan pasar trazas del compuesto de antraquinona a la fase acuosa. De acuerdo con la presente invención, es preferente emplear un peróxido de hidrógeno que se obtiene como solución de peróxido de hidrógeno en bruto por extracción de una mezcla que resulta de un proceso conocido como proceso de antraquinona por medio del que se produce prácticamente toda la producción mundial de peróxido de hidrógeno. Se hace referencia a Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466, donde se usa una solución de una antraquinona que contiene un grupo alquilo que tiene preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, más preferentemente al menos 5 átomos de carbono tal como 5 átomos de carbono o 6 átomos de carbono y donde el disolvente que se usa habitualmente consiste en una mezcla de dos disolventes diferentes. Esta solución de antraquinona se denomina habitualmente solución de trabajo. En este proceso, el peróxido de hidrógeno formado en el curso del proceso de antraquinona se separa generalmente por extracción de la respectiva solución de trabajo después de un ciclo de hidrogenación/reoxidación. Dicha extracción se puede llevar a cabo preferentemente con agua básicamente pura, y se obtiene la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto. Aunque generalmente es posible purificar adicionalmente por destilación la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto obtenida de ese modo, de acuerdo con la presente invención, es preferente usar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto tal que no se haya sometido a purificación por destilación. Además, generalmente es posible someter la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto a una etapa de extracción adicional en la que se usa un agente de extracción adecuado, preferentemente un disolvente orgánico. Más preferentemente, el disolvente orgánico que se usa para esta etapa de extracción adicional es el mismo disolvente que se usa en el proceso de antraquinona. Preferentemente, la extracción se lleva a cabo usando solo uno de los disolventes en la solución de trabajo y lo más preferentemente usando solo el disolvente menos polar de la solución

de trabajo. En el caso de que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto se someta a tal etapa de extracción adicional, se obtiene la denominada solución lavada de peróxido de hidrógeno en bruto.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que incluso las trazas de antraquinona y/o los derivados de la misma presentes en las aguas residuales contribuyen considerablemente a la desactivación de la membrana de RO. Este es un descubrimiento inesperado dado que la antraquinona y los derivados de antraquinona pueden estar presentes meramente en concentraciones en el intervalo de ppb en peso (partes por billón en peso) en las aguas residuales en comparación con otros compuestos tales como los glicoles que pueden estar presentes en concentraciones que son mayores en varios órdenes de magnitud.

10 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que en la etapa de adsorción (b) de la presente invención, la antraquinona y/o los derivados de antraquinona que están presentes en la mezcla M1, preferentemente en el caso de que el proceso para la preparación de un óxido de olefina se lleve a cabo usando peróxido de hidrógeno como agente de epoxidación y el peróxido de hidrógeno se prepare través del proceso de antraquinona, se adsorben selectivamente y de ese modo se retienen, y aunque la concentración de la antraquinona y/o los derivados de antraquinona es por lo general muy baja, en el intervalo de 1 a 100 ppb en peso (partes por billón en peso), la adsorción de estas pequeñas cantidades de antraquinona y/o derivados de antraquinona en la etapa (b) puede prevenir que la membrana de ósmosis inversa se desactive rápidamente.

Los compuestos oxigenados adicionales que pueden estar contenidos en la mezcla M1 se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en formaldehído, dimetil acetal de formaldehído, dimetil acetal de acetaldehído, formiato de metilo, ácido fórmico, ácido acético, y las combinaciones de dos o más de los mismos.

20 Como ya se ha mencionado, el peróxido de hidrógeno que se usa en la preparación de los óxidos de olefina puede comprender trazas de antraquinona y/o derivados de antraquinona. Por ejemplo, en el caso de que se haga reaccionar propeno con la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico tal como metanol o acetonitrilo, por lo general se obtiene una mezcla que comprende el disolvente orgánico, óxido de propileno, agua, y se obtienen productos secundarios oxigenados tales como propilenglicol e impurezas tales como antraquinona y/o derivados de antraquinona. De forma conveniente, los componentes individuales se separan del óxido de propileno dependiendo de sus puntos de ebullición de acuerdo con cualquier técnica adecuada, preferentemente por evaporación, arrastre de vapor, destilación, o una combinación de dos o más de las mismas. El agua que tiene un punto de ebullición comparativamente alto se separa habitualmente en una o más etapas posteriores del procesamiento corriente abajo. De ese modo, se obtiene una fracción de aguas residuales que comprende antraquinona y/o derivados de antraquinona que corresponde a la mezcla acuosa M1 de acuerdo con la presente invención.

La antraquinona y/o los derivados de antraquinona están contenidos en la mezcla M1 en una cantidad en el intervalo de 1 a 100 ppb en peso (partes por billón en peso), preferentemente de 2 a 80 ppb en peso, más preferentemente de 3 a 60 ppb en peso con respecto al peso total de la mezcla M1.

35 Por lo tanto, la mezcla acuosa M1 contiene preferentemente agua en una cantidad de al menos un 95 % en peso, más preferentemente al menos un 98 % en peso, más preferentemente al menos un 99 % en peso, más preferentemente al menos un 99,4 % en peso con respecto al peso total de la mezcla acuosa M1, en la que la mezcla acuosa M1 contiene además al menos dos compuestos oxigenados en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 1 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,5 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 40 0,3 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,2 % en peso, en la que al menos uno de los al menos dos compuestos oxigenados es antraquinona y/o un derivado de antraquinona que está contenido en la mezcla acuosa M1 en una cantidad en el intervalo de 1 a 100 ppb en peso, y en la que el al menos otro de los al menos dos compuestos oxigenados se selecciona entre el grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, metoxipropanol (MOP), monopropilenglicol (MPG), dipropilenglicol (DPG), tripropilenglicol (TPG), dipropilenglicol metil éter (DPGME), tripropilenglicol monometil éter (TPGME), acetaldehído, e hidroxiacetona, seleccionándose preferentemente el derivado de antraquinona entre el grupo que consiste en 2-etilantraquinona, tetrahydro-2-etilantraquinona, 2-isopropilantraquinona, 2-sec-butilantraquinona, 2-t-butilantraquinona, 2-sec-amilantraquinona, 1,3-dimetilantraquinona, 2,3-dimetilantraquinona, 1,4-dimetilantraquinona, 2,7-dimetilantraquinona, 45 amilantraquinona, tetrahydroamilantraquinona, y las combinaciones de dos o más de los mismos.

50 En lo que respecta al agente adsorbente que se usa de acuerdo con (a), no existen restricciones específicas, con la condición de que se pueda adsorber al menos un compuesto oxigenado en el mismo en la cantidad deseada. Preferentemente, el agente adsorbente de acuerdo con (a) se selecciona entre el grupo que consiste en carbón activado, un polímero orgánico, un gel de sílice, un tamiz molecular, y una combinación de dos o más de los mismos.

55 El carbón activado se puede proporcionar en forma de polvo o gránulos después de carbonización y activación de los materiales carbonáceos de procedencia.

- 5 Los polímeros orgánicos que se pueden usar como agente adsorbente son preferentemente microesferas que tienen un diámetro de 0,3 a 0,8 mm con diversas dimensiones de poro y áreas superficiales. Los agentes adsorbentes de polímero orgánico se obtienen por lo general por medio de polimerización o copolimerización de estireno, acrilato y divinilbenceno, teniendo una estructura porosa que permite la adsorción reversible de compuestos orgánicos. Preferentemente, el polímero orgánico que se usa en la presente invención es un polímero basado en poliestireno. Más preferentemente, el polímero orgánico es poliestireno reticulado con divinilbenceno.
- 10 El gel de sílice es una forma porosa y amorfa de SiO_2 y se puede obtener en forma de polvo, gránulos o perlas. Se prepara habitualmente por reacción entre silicato de sodio y ácido acético, que va seguida de una serie de procesos de tratamiento posteriores tales como envejecimiento, decapado, etc. Estos métodos de tratamiento posteriores dan como resultado diversas distribuciones de tamaño de poro. Los grupos hidroxilo (OH) sobre la superficie de la sílice se pueden funcionalizar para permitir especialidades de gel de sílice que exhiben propiedades químicas y físicas específicas.
- 15 Un tamiz molecular puede ser un aluminosilicato cristalino natural o sintético que tiene una red de poros de repetición. Los tamices moleculares sintéticos se pueden fabricar mediante síntesis hidrotérmica en una autoclave seguida posiblemente de intercambio iónico de ciertos cationes tales como Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , K^+ , o NH_4^+ . Se pueden obtener tamices moleculares con diversas distribuciones de tamaño de poro. El proceso de intercambio iónico puede ir seguido de secado del material obtenido, que opcionalmente se puede convertir en microgránulos con un aglutinante para formar microgránulos macroporosos.
- 20 Preferentemente, el agente adsorbente que se usa de acuerdo con (a) tiene un volumen total de poro en el intervalo de 0,1 a 3 cm^3/g , más preferentemente de 0,2 a 2,5 cm^3/g , más preferentemente de 0,5 a 1,5 cm^3/g , determinado de acuerdo con la norma DIN 66134.
- 25 Preferentemente, el agente adsorbente que se usa de acuerdo con (a) tiene un tamaño medio de poro en el intervalo de 5 a 900 Angstrom (1 Angstrom = 10^{-10}m), más preferentemente de 10 a 600 Angstrom, más preferentemente de 12 a 300 Angstrom, más preferentemente de 15 a 100 Angstrom, más preferentemente de 17 a 70 Angstrom, determinado de acuerdo con la norma DIN 66134.
- 30 Preferentemente, el agente adsorbente que se usa de acuerdo con (a) tiene un área superficial BET en el intervalo de 500 a 1500 m^2/g , más preferentemente de 800 a 1450 m^2/g , más preferentemente de 900 a 1400 m^2/g , determinada de acuerdo con la norma DIN 66131.
- 35 Generalmente, la puesta en contacto en (a) se puede llevar a cabo de cualquier forma apropiada. La puesta en contacto se puede llevar a cabo, por ejemplo, en forma discontinua o en un modo semicontinuo. Es preferente que la puesta en contacto en (a) se lleve a cabo en modo continuo. Preferentemente, el agente adsorbente se proporciona en forma de un lecho estacionario en un recipiente adecuado equipado con filtros o fritas adecuados para evitar la pérdida del lecho estacionario. El recipiente está hecho preferentemente de uno o más materiales que son inertes en las condiciones de la puesta en contacto de (a). A modo de ejemplo, se pueden mencionar vidrio o acero inoxidable.
- 40 El recipiente en el que se proporciona el agente adsorbente es preferentemente un tubo o una columna, y preferentemente está equipado además con bombas, detectores, medios de refrigeración, alimentación y medios de retirada. Preferentemente, un recipiente que comprende el agente adsorbente y que está equipado además con bombas, detectores, medios de refrigeración, alimentación y medios de retirada forma una unidad de adsorción que se usa en (a). Preferentemente, la mezcla M1 se introduce en tal unidad de adsorción y se hace pasar sobre el agente adsorbente a un caudal definido, mediante lo cual se llega a empobrecer en un compuesto oxigenado. Por lo tanto, se obtiene la mezcla M2.
- 45 En lo que respecta al caudal de la mezcla M1 sometida a la puesta en contacto en (a), no existe ninguna restricción específica. Preferentemente, la puesta en contacto en (a) se lleva a cabo con un volumen de lecho (BV) en el intervalo de 0,01 a 20 h^{-1} , más preferentemente de 0,05 a 10 h^{-1} , más preferentemente de 0,1 a 7 h^{-1} , más preferentemente de 0,3 a 6 h^{-1} , más preferentemente de 0,5 a 5 h^{-1} , en el que el volumen de lecho (BV) se define como la relación del caudal de la mezcla M1 en litros/h con respecto al volumen del adsorbente en litros.
- 50 Preferentemente, la puesta en contacto en (a) se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,7 a 20 bar, preferentemente de 0,8 a 15 bar, más preferentemente de 0,9 a 10 bar, más preferentemente de 1 a 5 bar.
- Preferentemente, la puesta en contacto en (a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 10 a 60 $^{\circ}\text{C}$, más preferentemente de 15 a 45 $^{\circ}\text{C}$. Preferentemente, la puesta en contacto se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- Preferentemente, la puesta en contacto en (a) se lleva a cabo usando de 1 a 8 unidades adsorbentes. La puesta en contacto en (a) se lleva a cabo preferentemente usando de 2 a 8 unidades adsorbentes conectadas en serie,

preferentemente usando de 2 a 6 unidades adsorbentes, tales como 2, 3, 4, 5 o 6 unidades adsorbentes conectadas en serie.

Etapa (b)

5 De acuerdo con la etapa (b) de la presente invención, se separa una mezcla acuosa M2 del agente adsorbente, en la que la mezcla M2 está empobrecida en el compuesto oxigenado adsorbido en (a).

10 Preferentemente, la separación en (b) de la mezcla acuosa M2 del agente adsorbente se obtiene mediante medios seleccionados entre el grupo que consiste en filtración, centrifugación, decantación, evaporación, y las combinaciones de dos o más de los mismos. Más preferentemente, la mezcla acuosa M2, que se obtiene después de la puesta en contacto de la mezcla M1 con el agente adsorbente, se separa del agente adsorbente por filtración, preferentemente por filtración seguida de paso de la mezcla M1 sobre el agente adsorbente comprendido preferentemente por un lecho estacionario en un recipiente provisto con filtros o fritas.

Al menos un compuesto oxigenado adsorbido en (a) es antraquinona y/o un derivado de antraquinona, en la que al menos un 80 %, preferentemente al menos un 90 %, más preferentemente al menos un 95 %, más preferentemente al menos un 99 % de la antraquinona y/o el derivado de antraquinona contenidos en la mezcla M1 se adsorbe en (a).

15 Los inventores han descubierto sorprendentemente que mediante la puesta en contacto de la mezcla M1 de acuerdo con la etapa (a) se obtiene una mezcla M2 que está considerablemente empobrecida en antraquinona y/o derivados de antraquinona. Los resultados específicos mostraron que mediante el uso de adsorbentes tales como carbón activado o resinas poliestirénicas, se podrían retener la antraquinona y/o los derivados de antraquinona durante al menos 2000 horas (aproximadamente 83 días) en el agente adsorbente. Por lo tanto, cuando se hace pasar la
20 mezcla M1 a un caudal adecuado sobre el agente adsorbente, la mezcla M2 no contendrá antraquinona ni derivados de antraquinona a niveles detectables durante al menos 2000 horas. Por lo tanto, durante al menos 2000 horas la membrana de ósmosis inversa de la unidad de ósmosis inversa de acuerdo con (c) no entrará en contacto con la antraquinona y/o los derivados de antraquinona.

25 Se ha descubierto además que los agentes adsorbentes de acuerdo con la presente invención también adsorbieron de forma básicamente completa los glicol éteres contenidos en la mezcla M1, tales como MPG, DPGME o TPGME, glicol éteres que se retienen habitualmente en la unidad de ósmosis inversa. Estando contenidos normalmente en cantidades relativamente altas de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 0,5 % en peso en la mezcla M1, se podría observar el paso de los glicol éteres después de un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 horas cuando se usan carbón activado o resina poliestirénica como adsorbentes. Sin embargo, de forma muy sorprendente, la antraquinona y/o los derivados de antraquinona aún quedaron retenidos
30 durante mucho más tiempo que el momento en el que el adsorbente ya había agotado los glicol éteres. Los adsorbentes resultaron ser de ese modo extremadamente útiles para proteger una unidad de ósmosis inversa de componentes perjudiciales tales como antraquinona y/o derivados de antraquinona durante un periodo prolongado de tiempo incluso en presencia de cantidades mayores en varios órdenes de magnitud de compuestos oxigenados que competían por la unión al agente adsorbente.
35

Además, dado que durante cierto periodo de tiempo también se retienen otros compuestos oxigenados de acuerdo con (b), es concebible, pero no está cubierto por la presente invención, el uso de un agente adsorbente, seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en carbón activado, un polímero orgánico, un gel de sílice, un tamiz molecular, y las combinaciones de dos o más de los mismos, en el que el polímero orgánico es
40 preferentemente un polímero basado en poliestireno, para el reemplazo de una unidad de ósmosis inversa en el tratamiento de aguas residuales obtenidas de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, preferentemente óxido de propileno, preferentemente en el espacio de tiempo en el que se saca de la operación una primera unidad de ósmosis inversa preferentemente al menos parcialmente gastada corriente abajo de dicho agente adsorbente y entra en operación una segunda unidad de ósmosis inversa preferentemente reciente corriente abajo de dicho agente adsorbente como reemplazo de la primera unidad de ósmosis inversa.
45

Después de la puesta en contacto en (a), se reduce el TOC de la mezcla M2 obtenido en (b) con respecto al TOC de la mezcla M1. El TOC de la mezcla M2 dependerá del estado de agotamiento del agente adsorbente. El TOC de la mezcla M2 obtenido en (b) puede ser como máximo un 95 %, tal como, como máximo un 90 %, como máximo un 50 %, o como máximo un 10 % del TOC de la mezcla M1. Generalmente, es concebible que el TOC de la mezcla M2
50 obtenido en (b) sea como máximo un 0,2 %, tal como, como máximo un 0,1 %, como máximo un 0,06 %, o como máximo un 0,02 %, del TOC de la mezcla M1.

Por lo tanto, también se ha descubierto que, en particular en su estado reciente, el agente adsorbente de acuerdo con la presente invención puede reemplazar a la unidad de ósmosis inversa durante cierto periodo de tiempo. Este descubrimiento sería muy importante en particular en procesos a gran escala donde, después de un cierto periodo de tiempo, se tiene que sacar de la operación una unidad de ósmosis inversa, por ejemplo para reemplazar o
55

regenerar la respectiva membrana de ósmosis inversa. En el caso en que no esté disponible ninguna unidad de ósmosis inversa en paralelo a la que se pueda cambiar la respectiva corriente de agua residuales sin interrupción del proceso continuo, es concebible, pero no está cubierto por la presente invención, que el agente adsorbente de acuerdo con la presente invención pueda asumir el papel de la unidad de ósmosis inversa durante ese periodo de tiempo durante el que se retira la unidad de ósmosis inversa gastada de la corriente y se introduce en la operación una nueva unidad de ósmosis inversa, dado que el agente adsorbente, como se ha descrito, puede retirar también compuestos oxigenados distintos de la antraquinona y/o los derivados de antraquinona de la mezcla M1.

Por lo tanto, es concebible - pero no está cubierto por la presente invención - que se pueda usar un agente adsorbente, seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en carbón activado, un polímero orgánico, un gel de sílice, un tamiz molecular, y las combinación de dos o más de los mismos, en el que el polímero orgánico es preferentemente un polímero basado en poliestireno, para el reemplazo de una unidad de ósmosis inversa en el tratamiento de aguas residuales obtenidas de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, preferentemente óxido de propileno, preferentemente en el espacio de tiempo en el que se saca de la operación una primera unidad de ósmosis inversa preferentemente al menos parcialmente gastada corriente abajo de dicho agente adsorbente y se introduce en la operación una segunda unidad de ósmosis inversa preferentemente reciente corriente abajo de dicho agente adsorbente como reemplazo de la primera unidad de ósmosis inversa.

Etapa (c)

De acuerdo la etapa (c) de la presente invención, se separa un compuesto oxigenado de la mezcla M2 obtenida en (b) sometiendo la mezcla M2 a ósmosis inversa en al menos una unidad de ósmosis inversa que contiene una membrana de ósmosis inversa para obtener una mezcla acuosa M3 que está empobrecida en este compuesto oxigenado.

Preferentemente, la membrana de ósmosis inversa de acuerdo con (c) selecciona entre el grupo que consiste en una membrana tubular, una membrana capilar, una membrana espiral, una membrana de fibra hueca, y una combinación de dos o más de las mismas.

Las membranas tubulares no son membranas de autosoporte. Se sitúan en el interior de un tubo, hecho de un material que es la capa de soporte para la membrana. Debido a que la ubicación de las membranas tubulares es el interior de un tubo, el flujo en una membrana tubular es habitualmente inverso. Las membranas tubulares tienen generalmente un diámetro de aproximadamente 5 a 15 mm.

Con las membranas capilares, la membrana sirve como barrera selectiva, que es lo suficientemente resistente para resistir presiones de filtración. Debido a esto, el flujo a través de las membranas capilares puede ser tanto inverso como directo. El diámetro de las membranas capilares es mucho menor que el de las membranas tubulares, en concreto de 0,5 a 5 mm. A causa del menor diámetro, las posibilidades de oclusión son mucho mayores con una membrana capilar.

Las membranas espirales consisten en dos capas de membrana, situadas sobre un tejido colector de permeato. Este envoltorio de membrana está envuelto alrededor de un drenaje de permeato situado centralmente. Esto hace que la densidad de empaquetamiento de las membranas sea mayor. El canal de alimentación está situado a una altura moderada, para prevenir la oclusión de la unidad de membrana.

La mezcla presurizada fluye a lo largo de la superficie externa de las mangas de la membrana. Una solución penetra y fluye en la manga espiral hacia el tubo central que conduce al exterior del módulo.

Las membranas que consisten en placas planas se denominan membranas con forma de almohada. El nombre membrana con forma de almohada proviene de la forma de tipo almohada que tienen dos membranas cuando se empaquetan conjuntamente en una unidad de membrana. En el interior de la "almohada" se encuentra una placa de soporte, que proporciona solidez.

Se sitúan múltiples almohadas dentro de un módulo con cierta distancia entre las mismas, que depende del contenido de sólidos disueltos de la solución. La solución fluye a través de la membrana de forma inversa. Después del tratamiento, el permeato se recoge en el espacio entre las membranas, donde se transporta preferentemente a través de drenajes.

De acuerdo con la presente invención, se entiende que una membrana de fibra hueca es una membrana que tiene un diámetro de como máximo 0,15 micrómetros, preferentemente como máximo 0,12 micrómetros, más preferentemente como máximo 1,0 micrómetros.

En lo que respecta a las membranas, se pueden usar todas las membranas con una estabilidad suficiente frente a los compuestos orgánicos, por ejemplo, membranas que tienen una capa activa de acetato de celulosa, material

compuesto o poliamida. Se usan preferentemente membranas con una capa activa de poliamida como módulos de membrana espiral.

Preferentemente, la ósmosis inversa en (c) se lleva a cabo en modo continuo.

5 Preferentemente, el sometimiento en (c) se lleva a cabo con un flujo de permeato en el intervalo de 1 a 20 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, más preferentemente de 2 a 15 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, más preferentemente de 5 a 10 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Preferentemente, el sometimiento en (c) se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 2 a 100 bar, más preferentemente de 5 a 80 bar, más preferentemente de 10 a 60 bar, más preferentemente de 20 a 50 bar.

Preferentemente, el sometimiento en (c) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 °C, más preferentemente de 10 a 60 °C, más preferentemente de 15 a 50 °C.

10 De acuerdo con la presente invención, la etapa de separación por medio de ósmosis inversa se lleva a cabo preferentemente usando de 1 a 8 unidades de ósmosis inversa. La ósmosis inversa se lleva a cabo preferentemente usando de 2 a 8 unidades de ósmosis inversa conectadas en paralelo, preferentemente usando de 4 a 6 unidades de ósmosis inversa, por ejemplo 5 unidades de ósmosis inversa.

15 En cada etapa, la proporción en peso de la alimentación con respecto al retentato es preferentemente de 10 a 60, por ejemplo de 15 a 30.

Preferentemente, el TOC de la mezcla M3 obtenido en (c) es como máximo un 0,1 %, más preferentemente como máximo un 0,08 %, más preferentemente como máximo un 0,05 %, más preferentemente como máximo un 0,01 % del TOC de la mezcla M1.

Etapa (d)

20 Preferentemente, el proceso de la presente invención comprende además (d) someter la mezcla M3 obtenida en (c) a tratamiento biológico de aguas residuales.

Al someter la mezcla M3 obtenida en (c) a tratamiento biológico de aguas residuales, preferentemente, el TOC se reduce incluso más.

25 Otras medidas químicas de la calidad del agua a excepción del TOC incluyen oxígeno disuelto (DO), demanda química de oxígeno (COD), demanda bioquímica de oxígeno (BOD), sólidos totales disueltos (TDS), pH, nutrientes (nitratos y fósforo), metales pesados y pesticidas.

30 Los límites máximos específicos para estos parámetros se determinan teniendo en cuenta el uso pretendido (por ejemplo, consumo humano, uso o entorno industrial) del agua tratada y se establecen por las autoridades responsables basándose en directrices ampliamente aceptadas. Por ejemplo, las aguas residuales industriales que van seguidas de un tratamiento biológico dentro de unos estándares establecidos se pueden reutilizar o se pueden liberar de forma segura a un curso de agua apropiado.

35 El tratamiento biológico de aguas residuales se basa en el papel natural de las bacterias para cerrar ciclos elementales (por ejemplo, C, N, P). En una planta de tratamiento de aguas residuales se pueden usar microorganismos de origen natural. Sometiendo a ingeniería el sistema, se pueden superar las limitaciones naturales para la bioconversión tales como aireación limitada y cantidad limitada de biomasa. Además, el diseño de los procesos biológicos se basa en la creación y explotación de nichos ecológicos que seleccionan a los microorganismos mejor adaptados para la reproducción en tales condiciones ambientales. La presión selectiva puede surgir de diversas condiciones de disponibilidad de donadores de electrones (materia orgánica en la mayoría de los casos), aceptores de electrones (tales como oxígeno o nitrato), nutrientes, pH, temperatura, u otras condiciones.

40 Los organismos que se encuentran en las aguas residuales y las plantas de tratamiento de aguas residuales incluyen principalmente microorganismos (virus, bacterias, protozoos) y ciertos organismos superiores (algas, plantas, animales).

45 Preferentemente, el tratamiento biológico de aguas residuales en (d) comprende poner en contacto la mezcla M3 con microorganismos aerobios y/o anaerobios.

Los microorganismos aerobios heterótrofos oxidan sustancias orgánicas con la ayuda de oxígeno a CO_2 o algún otro producto metabólico, utilizando de ese modo los materiales orgánicos como fuente de carbono para crear nueva

sustancia celular. Otros procesos metabólicos de interés incluyen amonificación, nitrificación, desnitrificación, y eliminación de fósforo.

5 La biodegradación de compuestos orgánicos se consigue habitualmente mediante procesos de tratamiento tales como lodo activado, filtro percolador o una combinación de los mismos. Específicamente, se pueden conectar en serie una o más unidades de lodo activado y/o una o más unidades de filtro percolador.

10 El proceso de lodo activado comprende la combinación de aguas residuales que comprenden carbono orgánico con aire y una masa biológica que comprende los microorganismos. La disposición general de un proceso de lodo activado para la retirada del carbono orgánico incluye un tanque de aireación donde se inyecta aire (u oxígeno) en las aguas residuales que contienen el conjunto biológico y un tanque de sedimentación para permitir que sedimenten las masas biológicas, separando de ese modo los microorganismos del agua tratada transparente. El tratamiento de materia nitrogenada o fosfato podría implicar etapas adicionales donde las aguas residuales que contienen la masa biológica se dejan en condiciones anóxicas (sin oxígeno residual disuelto).

15 El proceso de filtro percolador comprende hacer pasar las aguas residuales sobre un lecho fijo de materiales porosos con una alta área superficial tales como rocas, coque o espuma de plástico cubierta con una capa de microorganismos. Se mantienen condiciones aerobias mediante salpicadura, difusión, y mediante aire forzado que fluye a través del lecho o convección natural de aire si el medio de filtro es poroso. La biopelícula en el propio filtro percolador no es homogénea. La capa superficial aerobia consume principalmente carbono orgánico y oxígeno. Por debajo de esta capa se encuentra una capa anóxica (sin oxígeno), en la que se produce la desnitrificación, o incluso una capa anaerobia. A medida que se espesa la capa de biopelícula, finalmente se separa por depósito de lodo de las aguas residuales tratadas. Por lo general, el filtro percolador va seguido de un clarificador o tanque de sedimentación para la separación y la retirada de los lodos.

20 Los biosólidos separados de las aguas residuales en un proceso de lodo activado o filtro percolador se tratan adicionalmente sometiendo a digestión anaerobia y/o aerobia.

25 Es concebible que para la reducción del TOC en aguas residuales que se originan en una reacción de epoxidación, deban estar presentes microorganismos adecuados que sean capaces de degradar los compuestos orgánicos específicos comprendidos en las mismas. Para ello, los microorganismos de origen natural se adaptan por sí mismos a estos sustratos a lo largo del tiempo. La adaptación se basa en la regulación o activación de enzimas presentes, la inducción o nueva formación de enzimas, la aparición de nuevas bacterias por mutación y/o transferencia de plásmido, y la selección y el crecimiento de microorganismos adaptados. Mientras tanto, se han identificado una diversidad de microorganismos que son capaces de degradar compuestos orgánicos tales como glicoles o glicol éteres.

Preparación del óxido de olefina

35 Como ya se ha mencionado, se pueden establecer diferentes variantes de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, preferentemente por reacción de una olefina con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico y un catalizador heterogéneo. Además, el procesamiento corriente abajo se puede alterar y adaptar de acuerdo con los requisitos individuales y los montajes ya existentes. Esto implica que las aguas residuales que representan una mezcla M1 sometida al proceso de purificación de la presente invención se pueden obtener y recoger después de diferentes rutas de reacción y procesamiento.

40 La reacción de la olefina con hidroperóxido en un disolvente orgánico catalizada con un catalizador heterogéneo tiene lugar en un reactor adecuado para este fin. Los materiales de partida se pueden introducir de forma individual en el reactor o se pueden combinar preferentemente para formar una corriente individual antes de que se alimenten al reactor. Los materiales de partida son olefina, preferentemente propeno, disolvente orgánico, preferentemente metanol y/o acetonitrilo, e hidroperóxido, preferentemente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

45 El término "reactor" no está restringido a un vaso individual. En su lugar, también es posible usar una cascada de vasos agitados como reactor. Se da preferencia al uso de un reactor de lecho fijo como reactor. Los reactores de lecho fijo usados son más preferentemente reactores de tubo de lecho fijo. Preferentemente, el reactor de lecho fijo comprende el catalizador heterogéneo. El catalizador heterogéneo está presente por lo general en forma de extrudatos o microgránulos prensados.

50 El catalizador heterogéneo contiene preferentemente al menos un catalizador de zeolita. En lo que respecta al menos un catalizador de zeolita, en general no existen limitaciones. Preferentemente, se emplea una zeolita que contiene titanio. Tales zeolitas de titanio tienen preferentemente una estructura cristalina seleccionada entre el grupo que consiste en MFI, MEL, MWW, BEA o estructuras mixtas de las mismas. Además, son preferentes los catalizadores que contienen titanio que se denominan, en general, "TS-1", "TS-2" o "TS-3", así como zeolitas que contienen titanio que presentan una estructura que es isomorfa con la zeolita beta.

5 El procesamiento corriente abajo de la mezcla de reacción obtenida mediante la reacción de una olefina con hidropéroxido en un disolvente orgánico catalizada con un catalizador heterogéneo es preferentemente una combinación de etapas de separación adecuadas, tales como condensación, compresión, vaporización, arrastre de vapor, o destilación. La separación se regula en general mediante el control de la temperatura y la presión de la mezcla de reacción. La separación se puede llevar a cabo usando cualquier aparato conocido por el experto en la materia para este fin. Se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. De forma conveniente, para la separación de los compuestos individuales se puede usar una sucesión de aparatos tales como intercambiadores de calor, compresores, evaporadores, columnas de arrastre de vapor o columnas de destilación. Además, los compuestos individuales se pueden convertir químicamente en un compuesto retirable con mayor facilidad antes de la separación.

10 Los intercambiadores de calor tienen básicamente cualquier configuración. Algunos ejemplos de configuraciones son intercambiadores de calor de corteza y tubo, intercambiadores de calor de serpentín o intercambiadores de calor de placa. Se puede emplear cualquier medio concebible como refrigerante. Los refrigerantes preferentes son, entre otros, agua de río común o refrigerantes secundarios tales como agua de refrigeración secundaria.

15 Algunos ejemplos de compresores adecuados son compresores de pistón, compresores de diafragma, compresores de husillo y compresores rotatorios. Es posible usar diferentes aparatos para cada etapa de compresión.

20 Se usan vaporizadores para convertir selectivamente un compuesto de una mezcla líquida en su forma gaseosa que se retira del resto de la mezcla y se condensa. De forma adecuada, se puede emplear un vaporizador de circulación forzada en el que se usa una bomba para aumentar la circulación del vapor que se condensa y se separa en el aparato. Alternativamente, se puede emplear evaporación instantánea. La evaporación instantánea es el vapor parcial que se produce cuando una corriente de líquido saturada experimenta una reducción de presión al pasar a través de un dispositivo de estrangulación. Si el dispositivo de estrangulación está situado en la entrada de un vaso de presión de un modo tal que la evaporación instantánea se produzca en el vaso, entonces el vaso se denomina a menudo tambor de evaporación instantánea. Si el líquido saturado es un líquido de múltiples componentes, el vapor evaporado instantáneamente es más rico en los componentes más volátiles de lo que es la mezcla líquida remanente.

30 El arrastre de vapor es un proceso de separación en el que se retiran uno o más componentes de una mezcla líquida mediante una corriente de vapor. En las aplicaciones industriales, las corrientes de líquido y vapor tienen habitualmente flujos a corriente o a contracorriente. El arrastre de vapor se puede llevar a cabo usando columnas empaquetadas o con platos para aumentar el área de contacto entre la fase líquida que se introduce habitualmente por la parte superior de la columna y que fluye hacia abajo y la fase gaseosa que se introduce habitualmente por el fondo y que sale por la parte superior.

35 Las aplicaciones de destilación preferentes incluyen destilación fraccionada, al vacío, azeotrópica, extractiva, y con vapor tanto discontinua como continua. Es posible usar diferentes aplicaciones de destilación para cada etapa de separación. Preferentemente, la destilación se lleva a cabo en modo continuo. Preferentemente, la destilación se selecciona entre el grupo que consiste en destilación fraccionada continua y destilación extractiva continua.

40 En la destilación fraccionada, se calienta una mezcla y se introduce en una columna de destilación. En la entrada de la columna, la alimentación comienza a fluir hacia abajo pero parte de la misma, el componente (o componentes) con menor (o menores) punto de ebullición, se vaporiza y asciende. A medida que asciende se enfría y, aunque parte de la misma continúa ascendiendo en forma de vapor, una parte que está enriquecida en el componente menos volátil comienza a descender de nuevo. Preferentemente, para una separación mejorada, la destilación fraccionada se lleva a cabo en una columna empaquetada que contiene un empaquetamiento aleatorio o un empaquetamiento ordenado o en forma de una columna con platos. Preferentemente, para una mejora adicional de la separación, se usa reflujo en la destilación fraccionada, en el que una parte del producto líquido de cabecera condensado se devuelve a la columna de destilación.

50 El método de destilación extractiva usa generalmente un disolvente de separación que tiene un alto punto de ebullición y es miscible con la mezcla que se separa, pero no forma una mezcla azeotrópica. Preferentemente, la destilación extractiva se lleva a cabo a contracorriente, en la que el disolvente de separación líquido se introduce en la parte superior de una columna de separación y la mezcla de compuesto gaseoso se introduce en la parte inferior de la columna de separación. El disolvente interacciona de forma diferente con los componentes de la mezcla haciendo de ese modo que cambien sus volatilidades relativas. Esto permite que la nueva mezcla de tres partes se separe mediante destilación normal. El componente original con la mayor volatilidad se separa como producto superior. El producto de fondo consiste en una mezcla del disolvente y el otro componente, que se puede separar de nuevo fácilmente debido a que el disolvente no forma un azeótropo con el mismo. Para una separación mejorada, la destilación extractiva se lleva a cabo preferentemente en una columna empaquetada que contiene un empaquetamiento aleatorio o un empaquetamiento ordenado o en forma de una columna de platos. Preferentemente, para una mejora adicional de la separación, una parte de la mezcla del disolvente y el otro

componente se hacen recircular a la columna por encima de la sección en la que se introduce la mezcla de compuesto gaseoso.

De acuerdo con la presente invención, preferentemente, el proceso para la preparación de un óxido de olefina es un proceso para la preparación de óxido de propileno y comprende

- 5 (i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, preferentemente metanol o acetonitrilo, más preferentemente metanol, propeno, opcionalmente propano, un agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno, más preferentemente peróxido de hidrógeno preparado de acuerdo con un proceso de antraquinona;
- 10 (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) a condiciones de epoxidación en presencia de un catalizador, comprendiendo preferentemente el catalizador una zeolita de titanio, comprendiendo más preferentemente un silicato-1 de titanio, para obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico, óxido de propileno, agua, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;
- 15 (iii) separar opcionalmente el propeno y el propano de la mezcla obtenida en (ii) para obtener una mezcla que está empobrecida en propeno y opcionalmente en propano, y que comprende agua, óxido de propileno, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol;
- 20 (iv) separar el óxido de propileno de la mezcla obtenida en (ii) o (iii), preferentemente de la mezcla obtenida en (iii), para obtener una mezcla que está empobrecida en óxido de propileno y que comprende agua, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol;
- 25 (v) separar el disolvente orgánico de la mezcla obtenida en (iv), para obtener una mezcla que está empobrecida en el disolvente orgánico que comprende agua, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol;
- (vi) someter preferentemente la mezcla obtenida en (v) a una etapa de retirada de propilenglicol, que comprende preferentemente

- 30 (I) evaporar la mezcla en al menos dos etapas de evaporación y/o destilación a presiones de operación decrecientes de los evaporadores y/o las columnas de destilación para obtener una mezcla (M') y una mezcla (M'');
- (II) separar la mezcla (M') obtenida en (I) en al menos una etapa de destilación adicional, para obtener una mezcla (M-I) que está enriquecida en agua, que comprende preferentemente al menos un 70 % en peso de agua, y una mezcla (M-II) que está empobrecida en agua, que comprende preferentemente como máximo un 30 % en peso de agua;
- 35 (III) separar el propilenglicol de la mezcla (M-II) en al menos una etapa de destilación adicional para obtener una mezcla que está empobrecida en propilenglicol y que comprende agua y al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona;

40 en el que la mezcla obtenida en (v) o la mezcla obtenida en (vi)(III), preferentemente la mezcla obtenida en (vi)(III), es la mezcla acuosa M1.

45 En la etapa (iii), el propeno que no ha reaccionado y opcionalmente el propano se pueden separar de la mezcla obtenida en (ii) mediante lo cual se obtiene una mezcla que está empobrecida en propeno y opcionalmente en propano y que comprende agua, óxido de propileno, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol. El empobrecimiento de la mezcla obtenida en (ii) de propeno y opcionalmente propano se puede conseguir de diferentes formas. Preferentemente, el propeno y opcionalmente el propano se separan sometiendo la mezcla obtenida en (ii) a destilación fraccionada, mediante lo cual se obtiene un producto de cabecera enriquecido en propeno y opcionalmente propano y un producto de fondo empobrecido en propeno y opcionalmente en propano y que comprende agua, óxido de propileno, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol. En una alternativa, la mezcla de reacción obtenida en (ii) se separa preferentemente en un evaporador en un producto de cabecera enriquecido en propeno y opcionalmente en propano y un producto de fondo empobrecido en propeno y opcionalmente en propano y que comprende agua, óxido de propileno, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol. Es concebible que el propeno y opcionalmente el propano también se puedan separar mediante destilación extractiva utilizando un hidrocarburo con un punto de ebullición de aproximadamente 200 a 300 °C como adsorbente. La separación de propeno y opcionalmente propano se lleva a cabo en unas condiciones generales con respecto a la presión, la temperatura y el tiempo de residencia con las que está familiarizado el experto en la materia.

60

En la etapa (iv), se separa el óxido de propileno de la mezcla obtenida en (ii) o (iii), preferentemente de la mezcla obtenida en (iii), mediante lo cual se obtiene una mezcla que está empobrecida en óxido de propileno y que comprende agua, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol.

5 Preferentemente, el óxido de propileno se separa sometiendo la mezcla obtenida en (ii) o (iii), preferentemente la mezcla obtenida en (iii) a destilación, mediante lo cual se obtiene un producto de cabecera enriquecido en óxido de propileno y un producto de fondo empobrecido en óxido de propileno y que comprende agua, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol. Preferentemente, el óxido de propileno se
10 separa por destilación extractiva. A este respecto, la mezcla obtenida en (ii) o (iii), preferentemente en (iii), se añade a la sección media de una columna de destilación extractiva y se añade un disolvente polar con funcionalidad hidroxilo y que tiene un punto de ebullición mayor que el del disolvente orgánico comprendido en (ii) o (iii), preferentemente en (iii), a la columna de destilación extractiva en un punto por encima del punto en el que entra en la columna la mezcla obtenida en (ii) o (iii), preferentemente en (iii). Se destila un producto de cabecera enriquecido
15 en óxido de propileno en la cabecera de la columna y se extrae como producto de fondo una mezcla que comprende agua, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol y además el disolvente polar con funcionalidad hidroxilo. El disolvente polar con funcionalidad hidroxilo preferente es agua. La separación de óxido de propileno se lleva a cabo en unas condiciones generales con respecto a la presión,
20 la temperatura y el tiempo de residencia con las que está familiarizado el experto en la materia.

En la etapa (v), el disolvente orgánico, preferentemente metanol o acetonitrilo, más preferentemente metanol, se separa de la mezcla obtenida en (iv), para obtener una mezcla que está empobrecida en el disolvente orgánico y que comprende agua, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol.

25 Preferentemente, el disolvente orgánico se separa sometiendo la mezcla obtenida en (iv) y a destilación fraccionada, mediante lo cual se obtiene un producto de cabecera enriquecido en disolvente orgánico y un producto de fondo empobrecido en disolvente orgánico y que comprende agua, al menos un compuesto oxigenado como se ha definido anteriormente que incluye preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol. La separación del disolvente orgánico se lleva a cabo en unas condiciones generales
30 con respecto a la presión, la temperatura y el tiempo de residencia con las que está familiarizado el experto en la materia.

En la etapa (vi), la mezcla obtenida en (v) se puede someter además a una etapa de retirada de propilenglicol. La etapa de retirada de propilenglicol en (vi) comprende preferentemente al menos dos etapas de evaporación y/o destilación. Por lo tanto, la etapa de retirada de propilenglicol en (iv) y comprende preferentemente

35 (I) evaporar la mezcla obtenida en (v) en al menos dos etapas de evaporación y/o destilación a presiones de operación decrecientes de los evaporadores y/o las columnas de destilación para obtener una mezcla (M') y una mezcla (M'');

40 (II) separar la mezcla (M') obtenida en (I) en al menos una etapa de destilación adicional, para obtener una mezcla (M-I) que está enriquecida en agua, que comprende preferentemente al menos un 70 % en peso de agua, y una mezcla (M-II) que está empobrecida en agua, que comprende preferentemente como máximo un 30 % en peso de agua;

(III) separar el propilenglicol de la mezcla (M-II) en al menos una etapa de destilación adicional para obtener una mezcla que está empobrecida en propilenglicol y que comprende agua y preferentemente antraquinona y/o un derivado de antraquinona.

45 La destilación que se lleva a cabo en las etapas (I) a (III) es preferentemente una destilación fraccionada.

Por lo tanto, la mezcla obtenida en (v) o la mezcla obtenida en (vi)(III), preferentemente la mezcla obtenida en (vi)(III), es la mezcla acuosa M1.

50 Preferentemente, las aguas residuales purificadas de acuerdo con el proceso de la presente invención se obtienen de acuerdo con el proceso para la preparación de un óxido de olefina que comprende las etapas (i) a (v), preferentemente de acuerdo con el proceso para la preparación de un óxido de olefina que comprende las etapas (i) a (vi).

Las aguas residuales purificadas de acuerdo con el proceso de la presente invención se pueden reutilizar de forma adecuada, por ejemplo, en un proceso industrial, o se pueden liberar de forma segura al medio ambiente. La presente invención se ilustra adicionalmente por medio de las siguientes figuras y ejemplos.

55

Breve descripción de las figuras

- Figura 1 muestra las concentraciones de MPG (diamantes), DPGME (cuadrados bordeados) y TPGME (cuadrados sencillos) en una mezcla M2 en % en peso con respecto al peso total de mezcla acuosa M2 después de poner en contacto una mezcla M1 de forma continua con carbono activado durante 30 horas. El eje x muestra el tiempo en horas, el eje y muestra las concentraciones de efluente en % en peso (% en peso).
- Figura 2 muestra las concentraciones de MPG (diamantes), DPGME (triángulos bordeados), TPGME (cuadrados) y antraquinona (círculos) en una mezcla M2 en % en peso con respecto a la cantidad total de mezcla acuosa M2 después de poner en contacto una mezcla M1 de forma continua con carbono activado durante 2000 horas. El eje x muestra el tiempo en horas, el eje y muestra las concentraciones de efluente en % en peso (% en peso).
- Figura 3 muestra las concentraciones de MPG (diamantes), DPGME (cuadrados), TPGME (triángulos) y antraquinona (asteriscos cuadrados) en una mezcla M2 en % en peso con respecto a la cantidad total de mezcla acuosa M2 después de poner en contacto una mezcla M1 de forma continua con una resina poliestirénica durante 24 horas. El eje x muestra el tiempo en horas, el eje y muestra las concentraciones de efluente en % en peso (% en peso).
- Figura 4 muestra las concentraciones de MPG (diamantes), DPGME (cuadrados), TPGME (triángulos) y antraquinona (asteriscos cuadrados) en una mezcla M2 en % en peso con respecto a la cantidad total de mezcla acuosa M2 después de poner en contacto una mezcla M1 con una resina poliestirénica durante 1500 horas. El eje x muestra el tiempo en horas, el eje y muestra las concentraciones de efluente en % en peso (% en peso).
- Figura 5 muestra el TOC de una mezcla M2 en ppm en peso en función del tiempo de procesamiento de un tratamiento de aguas residuales como se describe en el Ejemplo 3. El eje x muestra el tiempo en horas, con marcas de verificación a 0,0, 50,0, y 100,0 h), el eje y muestra el TOC del efluente en ppm en peso.

Ejemplos**Ejemplo 1: Reducción del TOC en aguas residuales usando carbón activado**

Se obtuvieron aguas residuales que contenían MPG, DPGME, TPGME y antraquinona en las cantidades que se indican a continuación en la Tabla 1 que representa una mezcla M1 de una planta de producción de óxido de propileno a gran escala, seguido de procesamiento corriente abajo de una mezcla de reacción obtenida por oxidación de propeno con peróxido de hidrógeno a óxido de propileno usando un catalizador heterogéneo de zeolita que comprende silicato-1 de titanio.

Tabla 1

Componente	Cantidad en la mezcla M1
MPG	0,05 % en peso
DPGME	0,30 % en peso
TPGME	0,03 % en peso
Antraquinona	48 ppb en peso
TOC	0,2 % en peso
Agua	99,42 % en peso

Se determinaron las cantidades de los compuestos oxigenados MPG, DPGME y TPGME y el TOC para la mezcla M1 y además para la mezcla M2 con respecto a las cantidades totales de las mezclas respectivas. La mezcla M2 se obtuvo después de poner en contacto la mezcla M1 de forma continua con carbón activado. Las concentraciones de MPG, DPGME y TPGME se determinaron mediante cromatografía de gases usando un estándar interno. La cantidad de antraquinona se determinó mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC). El TOC se determinó de acuerdo con la norma DIN EN 1484 por oxidación catalítica térmica con posterior detección por NDIR (infrarrojo no dispersivo) usando un analizador DIMATOC 2000 (DIMATEC Analysentechnik GmbH, Essen).

Se empaquetó una columna de cromatografía de acero inoxidable con una longitud de 62 cm y un diámetro interior de 16 mm con 53,4 g de carbón activado granulado (GAC, Ciclocarb 401, Chemviron Carbon GmbH). El GAC se mantuvo en su posición mediante una porción de 1 cm de longitud de lana de vidrio situada en la parte superior y en el fondo del tubo, respectivamente.

La mezcla M1 se hizo pasar a temperatura ambiente por el GAC con un volumen de lecho (BV) de 4,6 h⁻¹. Por lo tanto, el tiempo de contacto fue de 13 min. Se llevó a cabo la puesta en contacto y se monitorizó durante 2000 horas en total.

La Figura 1 muestra las concentraciones de MPG (diamantes), DPGME (cuadrados bordeados) y TPGME (cuadrados sencillos) en la mezcla M2 obtenidas después de una puesta en contacto continua de la mezcla M1 con el carbón activado durante las primeras 30 horas. MPG no se retuvo por el GAC, mientras que DPMGE se retuvo durante aproximadamente 2,5 horas y se observó un comienzo de saturación para TPMGE después de aproximadamente 25 horas. Por lo tanto, el TOC se redujo considerablemente en las primeras horas de la puesta en contacto de la mezcla M1 con el carbón activado. La capacidad total del carbón activado en el punto de saturación de DPGME fue de 23,2 g/kg GAC.

Después de las primeras 30 horas, se continuó adicionalmente la puesta en contacto de la mezcla M1 con el carbón activado. La Figura 2 muestra las concentraciones de los compuestos oxigenados individuales en la mezcla M2 después de una puesta en contacto continua durante 2000 horas en total. No se observó ninguna saturación para la antraquinona (indicada con círculos) en este periodo de tiempo. El TOC de la mezcla M2 observado después de 2000 horas (es decir, con la excepción de la antraquinona para la que no se observó ninguna saturación) fue de un 0,2 % en peso con respecto al peso total de la mezcla M2.

Ejemplo 2: Reducción de TOC en aguas residuales usando un polímero orgánico

Se obtuvieron aguas residuales que contenían MPG, DPGME, TPGME y antraquinona en las cantidades que se indican a continuación en la Tabla 2 que representa una mezcla M1 de una planta de producción de óxido de propileno a gran escala, seguido de procesamiento corriente abajo de una mezcla de reacción obtenida por oxidación de propeno con peróxido de hidrógeno a óxido de propileno usando un catalizador heterogéneo de zeolita que comprende silicato-1 de titanio.

Tabla 2

Componente	Cantidad en la mezcla M1
MPG	0,04 % en peso
DPGME	0,15 % en peso
TPGME	0,02 % en peso
Antraquinona	52 ppb en peso
TOC	0,13 % en peso
Agua	99,66 % en peso

Se determinaron las concentraciones de los compuestos oxigenados MPG, DPGME TPGME y antraquinona y el TOC para la mezcla M1 y además para la mezcla M2 obtenida después de una puesta en contacto continua de la mezcla M1 con el polímero orgánico como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Se empaquetó una columna de cromatografía como se ha descrito en el Ejemplo 1 que tenía un volumen de lecho de 110,6 ml con 30 g de una resina poliestirénica (Optipore L-483, Dowex). La resina se mantuvo en su posición mediante una porción de 1 cm de longitud de lana de vidrio situada en la parte superior y en el fondo del tubo, respectivamente. La mezcla M1 se hizo pasar a temperatura ambiente por la resina con un volumen de lecho de $4,6 \text{ h}^{-1}$, de un modo tal que el tiempo de contacto fue de 13 min. Se llevó a cabo la puesta en contacto y se monitorizó durante 1500 horas en total. La Figura 3 muestra las concentraciones de MPG (diamantes), DPGME (cuadrados), TPGME (triángulos) y antraquinona (asteriscos cuadrados) en la mezcla M2 obtenidas después de una puesta en contacto continua de la mezcla M1 con la resina poliestirénica durante las primeras 24 horas. MPG no se retuvo por la resina. Se observó una saturación para DPMGE y TPMGE después de aproximadamente 5 y 8 horas, respectivamente. El TOC se pudo reducir considerablemente en las primeras horas de la puesta en contacto de la mezcla M1 con la resina poliestirénica.

La puesta en contacto se continuó adicionalmente. La Figura 4 muestra además las concentraciones de los compuestos oxigenados individuales en la mezcla M2 después de la puesta en contacto de la mezcla M1 con la resina poliestirénica durante un periodo de tiempo de 1500 horas. No se observó ninguna saturación para la antraquinona (indicada con asteriscos cuadrados) en este periodo de tiempo. El TOC después de 1500 horas en la mezcla M2 (es decir, con la excepción de la antraquinona para la que no se observó ninguna saturación) fue de un 0,13 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla M2.

40

Ejemplo 3: Agente adsorbente que reemplaza una unidad de ósmosis inversa gastada (no cubierto por la presente invención)

5 Se obtuvo una corriente de aguas residuales de una planta de producción de óxido de propileno a gran escala, después de procesamiento corriente abajo de una mezcla de reacción obtenida por oxidación de propeno con peróxido de hidrógeno a óxido de propileno usando un catalizador heterogéneo de zeolita que comprendía silicato-1 de titanio. La corriente de aguas residuales tenía una composición similar que las aguas residuales de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2. El TOC de las aguas residuales estaba en el intervalo de un 0,15 a un 0,25 % en peso.

10 De acuerdo con un primer montaje experimental, esta corriente de aguas residuales se trató usando una membrana de ósmosis inversa, y se obtuvo una corriente de aguas residuales tratadas como permeato que tenía un TOC de un 0,005 a un 0,015 % en peso. Durante el tratamiento de membrana de ósmosis inversa, el caudal de alimentación de la corriente de aguas residuales que se hizo pasar a través de la membrana de ósmosis inversa fue de 50 m³/h a una temperatura de la corriente de alimentación de 30 a 35 °C y una presión de la corriente de alimentación de 4 bar. Como membrana de ósmosis inversa, se empleó Filmtech® BW30-XFR (DOW) a una presión de 35 bar y una temperatura de 30 a 35 °C. El caudal del permeato que tenía un TOC de un 0,01 % en peso fue de 47 m³/h, a una presión de 1 bar y una temperatura de 30 a 35 °C.

15 En un segundo montaje experimental, la corriente de aguas residuales obtenida de la planta de producción de óxido de propileno a gran escala y que tenía un TOC de un 0,2 % en peso se puso en contacto con un agente adsorbente de acuerdo con la presente invención. Se usó como adsorbente un lecho de carbón que consistió en Carbsorb 40 (Calgon; carbón activado granular). El lecho consistió en 68 g de Carbsorb 40, y la corriente de aguas residuales se hizo pasar a través del lecho con un caudal de 0,3 ml/min. El diámetro de la columna en la que se dispuso el lecho fue de 1,6 cm, y la longitud de la columna fue de 62 cm. La longitud del lecho en la columna fue de 55 cm, y el volumen del lecho fue de 110,6 ml. La corriente de aguas residuales se hizo pasar a temperatura ambiente por el GAC con un volumen de lecho de 0,16 h⁻¹. Después de 50 horas, el TOC de la corriente de aguas residuales tratadas que abandonó el lecho fue de un 0,001 % en peso; después de 70 horas, el TOC respectivo fue de 20 0,005 ppm en peso, y un 0,015 % en peso después de 120 horas. En la Figura 5, se muestra el TOC de la corriente de aguas residuales tratadas en función del tiempo de proceso del tratamiento usando el lecho de carbón activado.

25 La comparación de los dos montajes experimentales muestra que durante un cierto periodo de tiempo (hasta 120 horas), el tratamiento de las aguas residuales con un adsorbente de acuerdo con la invención conduce a los mismos resultados que el tratamiento con una membrana de ósmosis inversa - en ambos casos, el TOC de las aguas residuales obtenidas fue como máximo de un 0,015 % en peso. Por lo tanto, en particular en una planta industrial a gran escala, se puede llevar a cabo la puesta en contacto de una corriente de agua residuales con un agente adsorbente dispuesto corriente arriba de un tratamiento de ósmosis inversa como medida de puente cuando se ha de reemplazar una unidad de ósmosis inversa gastada por una unidad de ósmosis inversa reciente.

Bibliografía citada

- 35 - Documento de Patente WO-A 2004/000773
 - Documento de Patente US-A 5.599.955
 - Documento de Patente US-A 2002/010378
 - Documento de Patente US-A 6.288.287
 - Documento de Patente US-A 5.269.933
 40 - Documento de Patente EP-A 0 532 905
 - Documento de Patente EP-A 0 324 915
 - Documento de Patente US-A 6.712.882
 - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 13 (1989) páginas 443-466

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la reducción del carbono orgánico total (TOC) en una mezcla acuosa M1 obtenida como aguas residuales de un proceso para la preparación de un óxido de olefina, comprendiendo el proceso para la reducción del TOC:

- 5 (a) poner en contacto la mezcla M1 que contiene al menos un compuesto oxigenado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono con un agente adsorbente y adsorber al menos una parte de un compuesto oxigenado en el agente adsorbente;
- (b) separar una mezcla acuosa M2 del agente adsorbente, estando empobrecida la mezcla M2 en el compuesto oxigenado adsorbido en (a);
- 10 (c) separar un compuesto oxigenado de la mezcla M2 obtenida en (b) sometiendo la mezcla M2 a ósmosis inversa en al menos una unidad de ósmosis inversa que contiene una membrana de ósmosis inversa para obtener una mezcla acuosa M3 que está empobrecida en este compuesto oxigenado,

en el que al menos un compuesto oxigenado contenido en la mezcla M1 se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, y las combinaciones de dos o más de los mismos; en el que un compuesto oxigenado adsorbido en (a) es antraquinona y/o un derivado de antraquinona; en el que el derivado de antraquinona se selecciona entre el grupo que consiste en alquil C2-C5 antraquinonas y las combinaciones de dos o más de las mismas; y en el que la antraquinona y/o el derivado de antraquinona están contenidos en la mezcla M1 en una cantidad en el intervalo de 1 a 100 ppb en peso con respecto al peso total de la mezcla M1, en el que al menos un 80 % de la antraquinona y/o el derivado de antraquinona contenidos en la mezcla M1 se adsorbe en (a).

- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa M1 contiene agua en una cantidad de al menos un 95 % en peso, preferentemente al menos un 98 % en peso, más preferentemente al menos un 99 % en peso, más preferentemente al menos un 99,4 % en peso con respecto al peso total de la mezcla acuosa M1, y el al menos un compuesto oxigenado en una cantidad de como máximo un 1 % en peso, preferentemente como máximo un 0,5 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,3 % en peso, más preferentemente como máximo un 0,2 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla acuosa M1.

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que el agente adsorbente de acuerdo con (a) se selecciona entre el grupo que consiste en carbón activado, un polímero orgánico, un gel de sílice, un tamiz molecular, y las combinaciones de dos o más de los mismos, en el que el polímero orgánico es preferentemente un polímero basado en poliestireno.

- 30 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente adsorbente de acuerdo con (a) tiene un volumen total de poros en el intervalo de 0,1 a 3 cm³/g, preferentemente de 0,2 a 2,5 cm³/g, más preferentemente de 0,5 a 1,5 cm³/g, determinado de acuerdo con la norma DIN 66133; y/o en el que el agente adsorbente de acuerdo con (a) tiene un tamaño medio de poro en el intervalo de 5 a 900 Angstrom, preferentemente de 10 a 600 Angstrom, más preferentemente de 12 a 300 Angstrom, más preferentemente de 15 a 100 Angstrom, más preferentemente de 17 a 70 Angstrom, determinado de acuerdo con la norma DIN 66133; y/o
- 35 en el que el agente adsorbente de acuerdo con (a) tiene una área superficial BET en el intervalo de 500 a 1500 m²/g, preferentemente de 800 a 1450 m²/g, más preferentemente de 900 a 1400 m²/g, determinada de acuerdo con la norma DIN 66131.

- 40 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la puesta en contacto en (a) se lleva a cabo en modo continuo, en el que la mezcla M1 se hace pasar sobre el agente adsorbente provisto en un recipiente adecuado, preferentemente con un volumen de lecho en el intervalo de 0,1 a 7 h⁻¹, más preferentemente de 0,3 a 6 h⁻¹, más preferentemente de 0,5 a 5 h⁻¹, en el que el volumen de lecho se define como la proporción del caudal de la mezcla M1 en litros/h con respecto al volumen del agente adsorbente en litros, y en el que preferentemente la puesta en contacto en (a) se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,7 a 20 bar, preferentemente de 0,8 a 15 bar, más preferentemente de 0,9 a 10 bar, más preferentemente de 1 a 5 bar, y a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 °C, preferentemente de 10 a 60 °C, más preferentemente de 15 a 45 °C.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 %, más preferentemente al menos un 99 % de la antraquinona y/o los derivados de antraquinona contenidos en la mezcla M1 se adsorbe en (a).

- 50 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la membrana de ósmosis inversa de acuerdo con (c) se selecciona entre el grupo que consiste en una membrana tubular, una membrana capilar, una membrana espiral, una membrana de fibra hueca, y una combinación de dos o más de las mismas.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el sometimiento en (c) se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 2 a 100 bar, preferentemente de 5 a 80 bar, más preferentemente de 10 a 60 bar, más

preferentemente de 20 a 50 bar y a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 °C, preferentemente de 10 a 60 °C, más preferentemente de 15 a 50 °C, y en el que preferentemente la ósmosis inversa en (c) se lleva a cabo en modo continuo, preferentemente con un flujo de permeato en el intervalo de 1 a 20 kg·m⁻²·h⁻¹, más preferentemente de 2 a 15 kg·m⁻²·h⁻¹, más preferentemente de 5 a 10 kg·m⁻²·h⁻¹.

5 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el TOC de la mezcla M3 obtenida en (c) es como máximo un 0,1 %, preferentemente como máximo un 0,08 %, más preferentemente como máximo un 0,05 %, más preferentemente como máximo un 0,01 % del TOC de la mezcla M1.

10 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además (d) someter la mezcla M3 obtenida en (c) a un tratamiento biológico de aguas residuales, para obtener una mezcla M4, en el que el tratamiento biológico de aguas residuales en (d) comprende preferentemente poner en contacto la mezcla M3 con microorganismos aerobios y/o anaerobios.

15 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mezcla acuosa M1 se obtiene como aguas residuales de un proceso para la preparación de un óxido de olefina en el que el óxido de olefina se obtiene a partir de la respectiva olefina por epoxidación con peróxido de hidrógeno que se prepara preferentemente de acuerdo con un proceso de antraquinona, en el que preferentemente el óxido de olefina es óxido de propileno y la olefina es propeno.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el proceso para la preparación de un óxido de olefina es un proceso para la preparación de óxido de propileno y comprende

20 (i) proporcionar una mezcla que comprende un disolvente orgánico, preferentemente metanol o acetonitrilo, más preferentemente metanol, propeno, opcionalmente propano, un agente de epoxidación, preferentemente peróxido de hidrógeno, más preferentemente peróxido de hidrógeno preparado de acuerdo con un proceso de antraquinona;

25 (ii) someter la mezcla proporcionada en (i) a condiciones de epoxidación en presencia de un catalizador, comprendiendo preferentemente el catalizador una zeolita de titanio, comprendiendo más preferentemente un silicato-1 de titanio o una zeolita el titanio que tiene una estructura marco MWW, comprendiendo más preferentemente un silicato-1 de titanio, para obtener una mezcla que comprende el disolvente orgánico, óxido de propileno, agua, al menos un compuesto oxigenado como se define en la reivindicación 1 y que incluye antraquinona y/o un derivado de antraquinona, opcionalmente propeno, y opcionalmente propano;

30 (iii) separar opcionalmente propeno y propano de la mezcla obtenida en (ii) para obtener una mezcla que está empobrecida en propeno y opcionalmente propano, y que comprende agua, óxido de propileno, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se define en la reivindicación 1 y que incluye antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol;

35 (iv) separar el óxido de propileno de la mezcla obtenida en (ii) o (iii), preferentemente de la mezcla obtenida en (iii), para obtener una mezcla que está empobrecida en óxido de propileno y que comprende agua, el disolvente orgánico, al menos un compuesto oxigenado como se define en la reivindicación 1 y que incluye antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol;

40 (v) separar el disolvente orgánico de la mezcla obtenida en (iv), para obtener una mezcla que está empobrecida en el disolvente orgánico y que comprende agua, al menos un compuesto oxigenado como se define en la reivindicación 1 y que incluye antraquinona y/o un derivado de antraquinona y que incluye preferentemente propilenglicol;

(vi) someter preferentemente la mezcla obtenida en (v) a una etapa de retirada de propilenglicol, que comprende preferentemente

45 (I) evaporar la mezcla en al menos dos etapas de evaporación y/o destilación a presiones de operación decrecientes de los evaporadores y/o las columnas de destilación para obtener una mezcla (M') y una mezcla (M'');

(II) separar la mezcla (M') obtenida en (I) en al menos una etapa de destilación adicional, para obtener una mezcla (M-I) que está enriquecida en agua, que comprende preferentemente al menos un 70 % en peso de agua, y una mezcla (M-II) que está empobrecida en agua, que comprende preferentemente como máximo un 30 % en peso de agua;

50 (III) separar el propilenglicol de la mezcla (M-II) en al menos una etapa de destilación adicional para obtener una mezcla que está empobrecida en propilenglicol y que comprende agua y al menos un compuesto oxigenado como se define en la reivindicación 1 y que incluye antraquinona y/o un derivado de antraquinona;

en el que la mezcla obtenida en (v) o la mezcla obtenida en (vi)(III), preferentemente la mezcla obtenida en (vi)(III), es la mezcla acuosa M1.

55

Figura 1

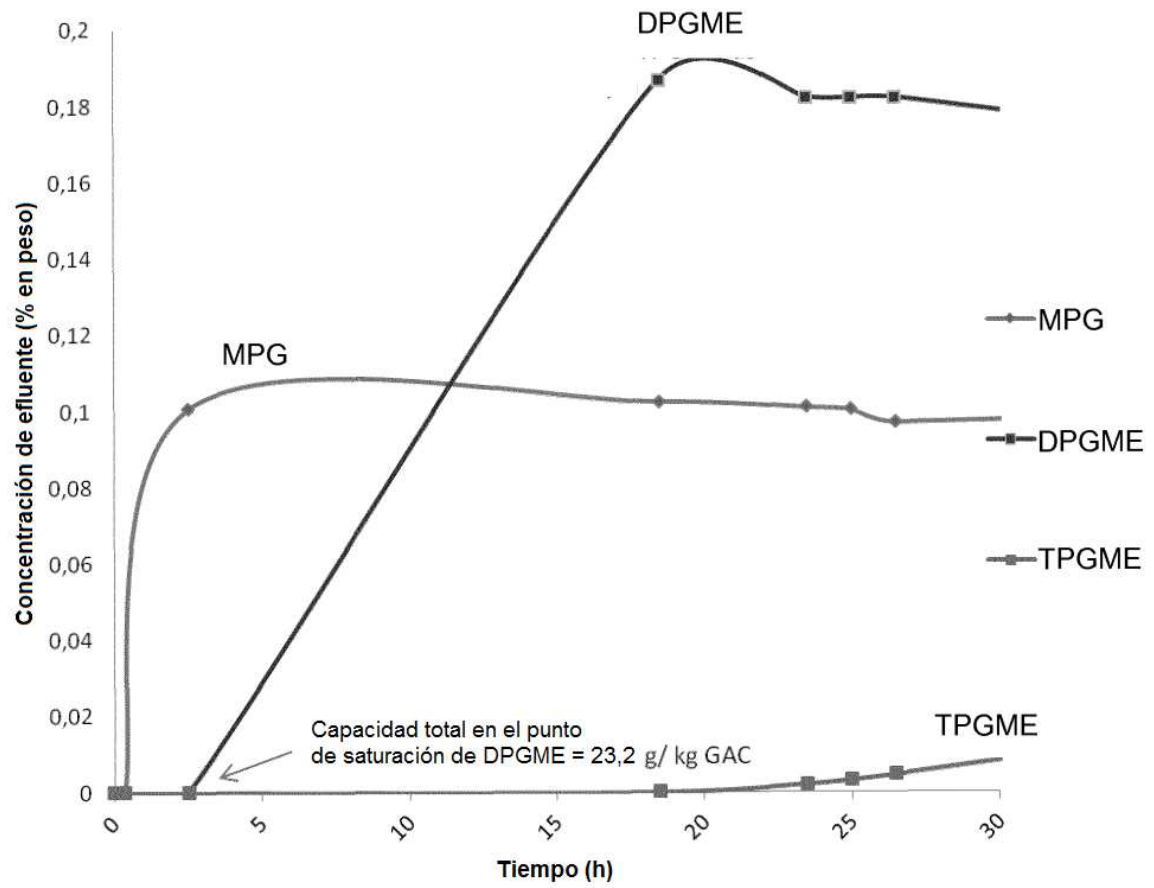


Figura 2

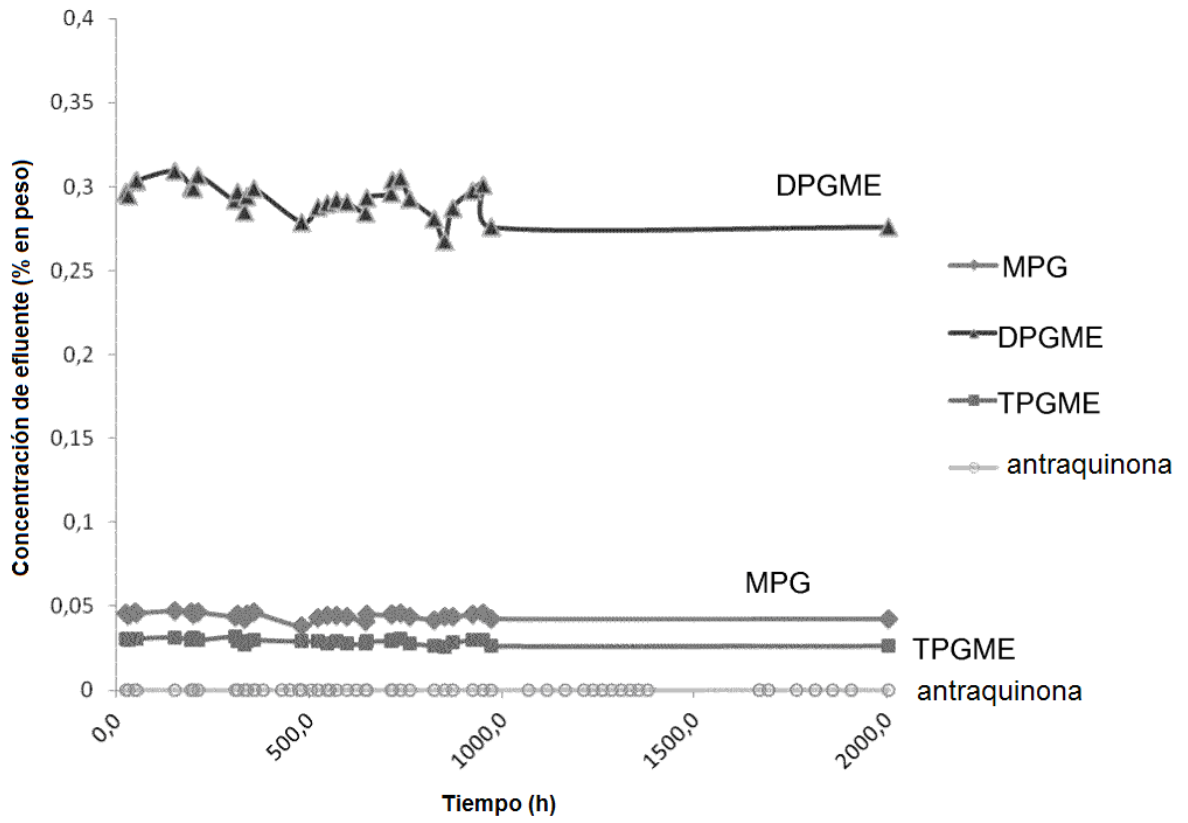


Figura 3

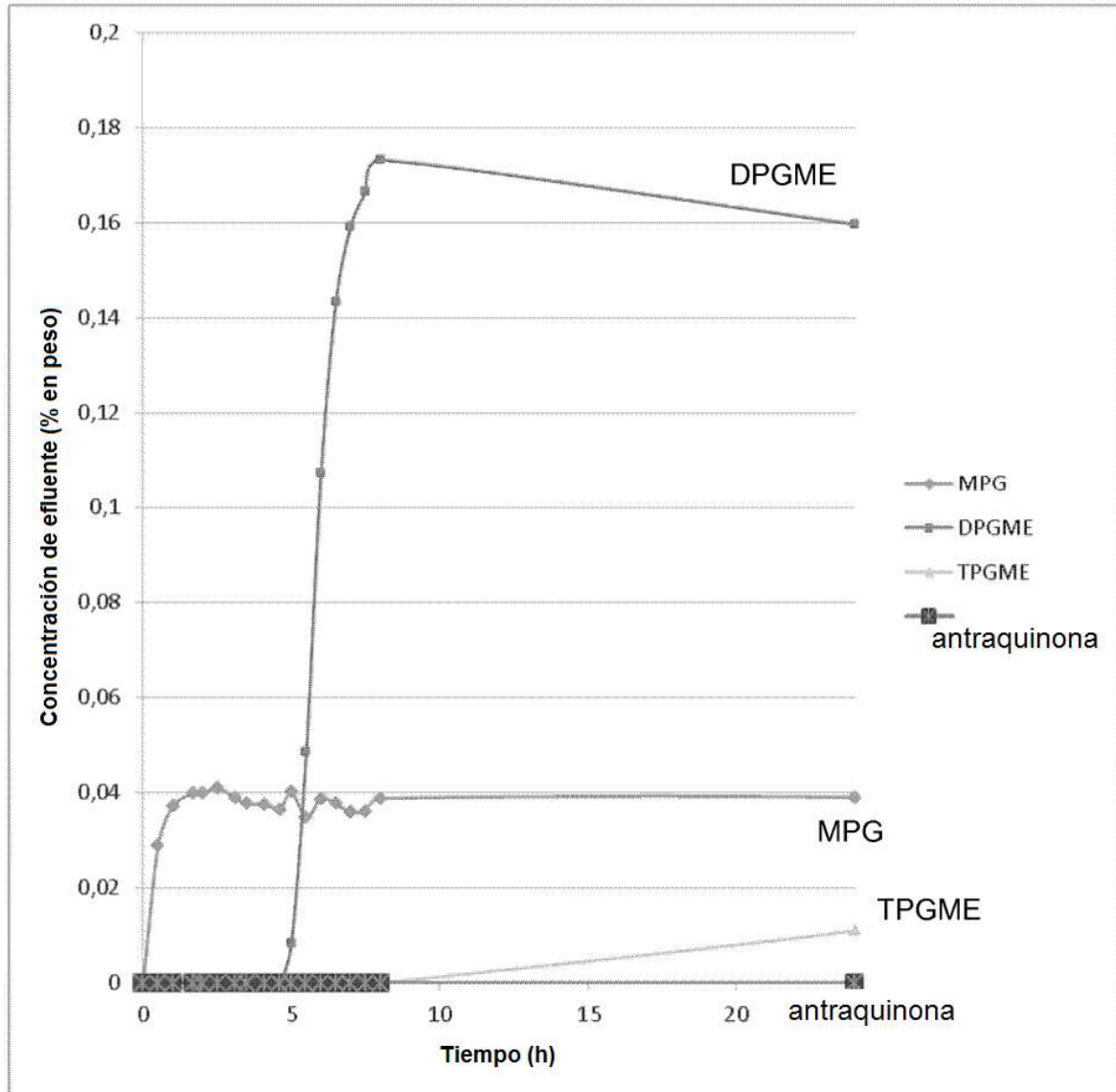


Figura 4

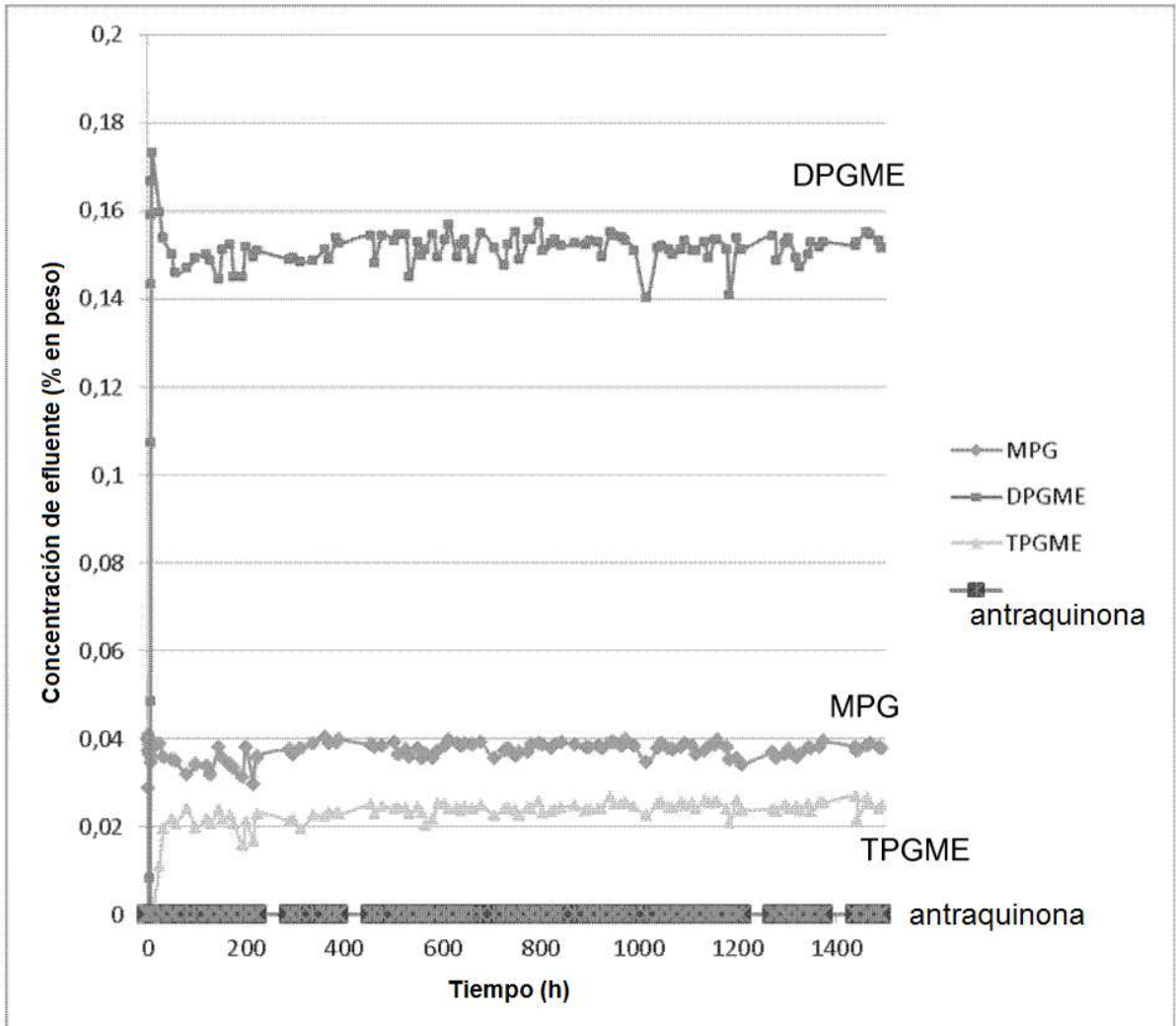


Figura 5

