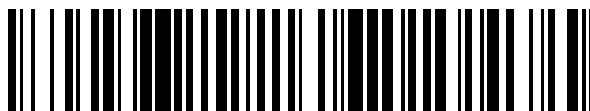


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 749**

51 Int. Cl.:

C02F 1/04	(2006.01) C02F 103/36	(2006.01)
B01D 3/14	(2006.01)	
B01D 3/38	(2006.01)	
B01D 3/40	(2006.01)	
C02F 1/26	(2006.01)	
C02F 1/66	(2006.01)	
C07C 319/28	(2006.01)	
C07C 323/58	(2006.01)	
C02F 101/30	(2006.01)	
C02F 101/34	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2016** **E 16160852 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 3130563**

54 Título: **Método para tratar aguas residuales para la producción de metionina**

30 Prioridad:

10.08.2015 CN 201510487740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2019

73 Titular/es:

**BLUESTAR (BEIJING) TECHNOLOGY CENTER
CO., LTD. (100.0%)
No. 9 Beitucheng West Road Chaoyang District
Beijing 100029, CN**

72 Inventor/es:

**NI, HUAFANG;
ZHANG, YI;
PENG, HAITAO;
LI, KAIYUAN;
HUANG, LING;
ZHANG, CHENGJIA;
WANG, HONGWEI y
RANGEL OSALDE, DANIEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 749 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para tratar aguas residuales para la producción de metionina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un sistema de proceso químico y método, en particular a un método y un sistema para tratar aguas residuales industriales.

Antecedentes de la invención

La metionina es una de las unidades básicas que constituyen la proteína, se aplica ampliamente y se puede usar como medicina, nutriente, aditivo de alimentos, aditivo de forrajes, etc.

10 Se pueden generar 0,5 toneladas de agua residual a fin de producir una tonelada de metionina y contiene ácidos orgánicos tales como ácido acrílico, ácido acético y ácido maleico, aldehído tales como acroleína y formaldehído y materiales orgánicos tales como alcohol alílico e hidroquinona. El contenido total de los materiales orgánicos puede alcanzar aproximadamente el 5-20%.

15 Estas aguas residuales industriales no se pueden tratar usando un método microbiológico debido a COD o concentración de material orgánico excesivamente altos. El método existente consiste en quemar el agua residual, es decir, pulverizar el agua residual en un área de combustión mediante un pulverizador a alta presión y luego quemar los materiales orgánicos en el agua residual. Si bien el componente principal en el agua residual es el agua, el agua contenida dentro se gasifica cuando los materiales orgánicos se queman por completo y se consume una gran cantidad de gas natural.

20 En China, que tiene escasez de energía, se necesita un método de bajo consumo de energía para tratar el agua residual para la producción de metionina.

El tratamiento de agua residual con metionina se revela en el documento SU 574 400 A1 y el documento CN 203 464 291 U.

Compendio de la invención

25 La presente invención proporciona un nuevo método para tratar agua residual para la producción de metionina, con el objetivo de resolver los problemas existentes de alto consumo de energía y baja proporción de utilización de material.

30 El método para tratar aguas residuales para la producción de metionina proporcionado por la invención comprende las siguientes etapas: 1) uso de un agente de extracción para extraer el agua residual y realización de la separación para obtener una primera fase orgánica y una primera fase acuosa; 2) rectificación de la primera fase orgánica para obtener ácido acrílico desde una línea lateral de una sección de destilación, obtener componentes pesados desde una parte inferior de una columna y obtener un agente de extracción que contiene componentes livianos de la parte superior de la columna; 3) tratamiento del agente de extracción que contiene los componentes livianos con una columna de remoción de componentes livianos y realización de la separación para obtener los componentes livianos y el agente de extracción; 4) remoción de formaldehído de la primera fase acuosa; y 5) realización del tratamiento bioquímico a la primera fase acuosa.

35 En una realización específica, se queman los componentes livianos y/o los componentes pesados obtenidos por separación en la etapa 2). Otro método consiste en esterificar los componentes pesados y luego realizar la separación.

40 Con preferencia, antes de la etapa 4), se lleva a cabo destilación de vapor a la primera fase acuosa para recuperar el agente de extracción.

En una realización específica, en la etapa 4), el formaldehído se sacrifica por adición de álcali y calentamiento.

En otra realización específica, en la etapa 4), se remueve el formaldehído usando un método de sacrificación de formaldehído y la sacrificación se lleva a cabo en una columna de destilación de vapor.

45 En una realización específica, antes de la etapa 3), en primer lugar, se usa una solución alcalina para remover el ácido orgánico en el agente de extracción que contiene componentes livianos.

50 Al usar el método proporcionado por la invención, se puede recuperar el 50-80% de materiales orgánicos del agua residual para la producción de metionina, se mejora la proporción de utilización del material, sólo necesita quemarse una pequeña cantidad de desecho orgánico separado, se puede tratar el agua residual que contiene una pequeña cantidad de impurezas por medio de un método microbiológico y todo el método puede reducir el consumo de energía en más del 60%.

Descripción de los dibujos

Fig. 1 es un diagrama de flujo de un método de tratamiento de aguas residuales en una realización de ejemplo de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

5 La operación de una realización específica de la presente invención se describirá más abajo paso a paso. Un experto en la técnica puede hacer cambios a ciertos detalles técnicos de acuerdo con el conocimiento común o los medios comunes, sin ir más allá del concepto técnico de la presente invención. En consecuencia, el rango de protección de la presente invención se puede determinar por la definición en las reivindicaciones y sus sustituciones equivalentes.

10 Extracción

Esta etapa es una etapa básica para separar agua residual y materiales orgánicos contenidos dentro. Por medio de extracción, no sólo se puede recuperar la mayor parte del ácido acrílico, sino también se extraen la mayoría de otros materiales orgánicos del agua, aliviando así la carga de trabajo del posterior tratamiento del agua. Con preferencia, el agente de extracción para la presente invención se puede seleccionar de un grupo de MIBK, DIBK, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, dimetilbenceno, tolueno, heptano, hexahidrotolueno, éter isobutílico. Con máxima preferencia, se selecciona MIBK y se usa porque el residuo del agente de extracción en una fase acuosa está al mínimo cuando se emplea esta extracción.

15 La extracción se lleva a cabo en una columna de extracción. Las condiciones de extracción pueden ser las siguientes: la relación en peso de agente de extracción a agua residual es de 1:3-10:1; la temperatura de extracción es de 10-60 °C; el tiempo de agitación es de 15-150 minutos; el tiempo de reposo es de 15-150 minutos; los tiempos de extracción son 1-5. Las condiciones preferidas son las siguientes: la relación en peso de extracción a agua residual es de 1:2-3, la temperatura es de 10-30 °C, el tiempo de agitación es de 15-20 minutos, luego el tiempo de reposo es de 15-30 minutos cada vez y los tiempos de operación repetidos preferidos son de 3-5.

20 Al adoptar las condiciones de extracción preferidas antes mencionadas y MIBK, todo el formaldehído queda en el agua (primera fase acuosa) mediante extracción, la fase orgánica (primera fase orgánica) tiene apenas formaldehído y el ácido orgánico se distribuye tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica.

Rectificación

La primera fase orgánica se rectifica usando una columna de rectificación. La primera fase orgánica dentro contiene principalmente agente de extracción y además contiene ácido acrílico, ácido acético, acroleína, alcohol alílico y ácido maleico. Mediante rectificación, se recupera ácido acrílico de la línea lateral de una sección de destilación. El ácido maleico se recupera de la parte inferior de una columna. Los componentes livianos se recuperan de la parte superior de la columna, que contienen agente de extracción, ácido acrílico, alcohol alílico, ácido acético, y similares. En caso de usar MIBK, una pequeña cantidad de agua en la primera fase orgánica y el agente de extracción son azeotrópicos y se evaporan juntos.

30 La pureza del ácido acrílico separado en esta etapa alcanza más del 98% y el ácido acrílico se puede usar directamente como una materia prima industrial. Los componentes pesados recuperados de la parte inferior de la columna contienen principalmente ácido maleico, así como otros ácidos orgánicos, como una pequeña cantidad de ácido acrílico. Estos ácidos son difíciles de separar y se pueden enviar para incineración y el vapor generado así se puede usar como fuente de calor. Como un método de mayor preferencia, tales ácidos orgánicos se pueden vender como materias primas industriales. A pesar de que los componentes pesados están en una mezcla, la mezcla no es complicada (usualmente son unos pocos homólogos de ácidos) y más bien estable y tiene cierta aplicabilidad industrial. Un método de separación es hacer reaccionar estos ácidos con un material para producir diferentes productos. Usualmente, esos productos son más fácilmente separables que los homólogos de ácidos. Como un ejemplo típico, la esterificación se lleva a cabo para permitir que la mezcla de ácidos orgánicos reaccione con un tipo de alcohol en ciertas condiciones de esterificación para producir éster que se puede separar con mayor facilidad y tiene aplicabilidad industrial.

35 En otra realización preferida, MIBK se selecciona como agente de extracción y se añade una cantidad apropiada de agua en la columna en la etapa 2), de modo tal que MIBK y el agua forman un azeótropo, que se evapora de la parte superior de la columna y no contiene ácido acético. Esta es la especial ventaja obtenida al seleccionar MIBK como agente de extracción. En esta realización, se introduce una cantidad correspondiente de agua de acuerdo con la cantidad de agente de extracción, la temperatura de la columna se controla bien y la mayor parte del agente de extracción se puede evaporar de la parte superior de la columna en la forma de azeótropo. Una pequeña parte de agente de extracción con ácido acético se puede separar de la línea lateral superior de la columna. Así, la primera fase orgánica se separa en cuatro partes en la etapa de rectificación, incluyendo el azeótropo de agente de extracción-agua evaporado de la parte superior de la columna, mezcla de extracción-ácido acético separada de la línea lateral superior de la columna, un ácido acrílico y componentes pesados separados de la línea lateral media y la parte inferior de la columna, respectivamente. Al adoptar esta realización, la carga de trabajo de remoción de

ácido acético por adición de álcali se puede aliviar ampliamente, el destilado de la línea lateral superior es único en componentes y sólo contiene ácido acético y extracción, el ácido acético se puede remover usando un pequeño volumen de álcali acuoso y el acetato de sodio acuoso obtenido se puede concentrar para producir acetato de sodio industrial y no necesariamente se abandona como agua residual.

5 Tratamiento de componentes livianos

La finalidad de esta etapa consiste en recuperar agente de extracción de los componentes livianos que vienen de la parte superior de la columna de rectificación y esta etapa se lleva a cabo usualmente en una columna de remoción de componentes livianos. Después de separar los componentes livianos con menor punto de ebullición o densidad que el agente de extracción de la parte superior de la columna, el resto es principalmente agente de extracción que se puede usar cíclicamente. Los componentes livianos removidos en esta etapa se queman y el vapor producido es como una fuente de calor.

En las circunstancias en las que los componentes livianos antes mencionados contienen ácido acético, el punto de ebullición del ácido acético está cerca del punto de ebullición del agente de extracción y, así, el ácido acético es difícil de separar del agente de extracción. Con preferencia, se remueve del agente de extracción. Por otra parte, el ácido acético se enriquecerá en el agente de extracción durante la extracción y se puede causar corrosión del equipo. Un medio consiste en añadir agua antes de alimentar la columna de remoción de componentes livianos para la rectificación para introducir ácido acético en la fase acuosa, la fase acuosa separada (una segunda fase acuosa) se puede combinar con la primera fase acuosa y luego se lleva a cabo el ulterior tratamiento. Otro medio preferido es la adición de un álcali acuoso, con preferencia, hidróxido de sodio, en los componentes livianos para neutralizar el ácido contenido, convirtiéndolo en sal sódica, donde el último entra en la fase acuosa. Si bien la fase acuosa no contiene ácido orgánico, la cantidad de la extracción disuelta en agua es más pequeña.

Tratamiento de la fase acuosa

La fase acuosa (la primera fase acuosa) que viene de la etapa de extracción contiene todo formaldehído, parte de ácidos orgánicos y una pequeña cantidad de agente de extracción. La segunda fase acuosa que viene de la etapa de tratamiento de los componentes livianos también lleva básicamente la misma cantidad de agente de extracción. En general, las aguas residuales provenientes de las dos fuentes se funden y luego se tratan.

Con respecto al tratamiento de la fase acuosa, una realización específica de la presente invención consiste en tratar los materiales orgánicos en la fase acuosa por aireación. Si bien lo que existe en las aguas residuales son compuestos orgánicos de pequeñas moléculas, estos materiales orgánicos se pueden oxidar por completo por aireación durante un período prolongado. Sin embargo, este método tiene la desventaja de un largo tiempo operativo porque la velocidad del ácido orgánico completamente oxidante como ácido acético y ácido acrílico en dióxido de carbono y agua es lenta.

Se prefiere un método de degradación microbiológica que tiene las ventajas de bajo consumo de energía y alta velocidad. En la situación en la que se remueve del formaldehído, la degradación se puede completar dentro de las 20 horas.

Cuando se usa el método de la degradación microbiológica, se remueve preferiblemente formaldehído en agua por adelantado porque cierta cantidad de formaldehído matará parte o todos los microorganismos y, así, la eficacia de los microorganismos se hace más lenta o se pierde. En una realización, el formaldehído se remueve usando un método de sulfonación que consiste en añadir hidrógeno-sulfito de sodio en el agua residual para convertir el formaldehído en ronalita. Este método tiene las ventajas de una alta tasa de remoción de formaldehído, ningún calentamiento y buena biodegradabilidad del producto, pero tiene la desventaja de un alto costo y sólo es apropiado para una baja concentración de formaldehído. En otra realización, el formaldehído se remueve usando un método de urotropinación que consiste en alimentar agua amoniacal en agua residual para convertir el formaldehído en hexametilentetramina (comúnmente conocida como urotropina). Este método tiene las ventajas de un buen efecto de remoción de formaldehído (más del 99%), reacción exotérmica, rápida velocidad de reacción y bajos costos, pero tiene la desventaja de que la dificultad del control de la concentración de nitrógeno amoniacal durante el posterior tratamiento se incrementa debido a la introducción de nitrógeno amoniacal.

Como un método preferido de la presente invención, se remueve formaldehído usando el método de sacarificación. En este método, se alimenta un catalizador básico en agua residual para convertir el formaldehído en hexanosa. El álcali no se usa sólo como catalizador, sino también como un reactivo. El hidroxilo se consume en una reacción de sacarificación. El álcali de utilidad incluye hidróxido de calcio, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. Con preferencia, el hidróxido de sodio y el hidróxido de calcio se seleccionan como agente de sacarificación mixto. El valor del pH se controla dentro de 10-12 usando hidróxido de sodio y luego se añade una cantidad de consumo de hidróxido de calcio. La relación másica de formaldehído a hidróxido de calcio es de 10:1 a 1:10, siendo la más preferible 5:1 a 1:2. La temperatura de sacarificación se controla para que esté dentro de 60-120 °C, siendo la más preferible de 70 a 100 °C, el tiempo de sacarificación puede ser de 20-170 minutos, con preferencia, de 20-70 minutos. Al adoptar las condiciones de sacarificación más preferidas, se puede remover el 99% de formaldehído. Este método tiene las ventajas de bajo costo y rápida velocidad de reacción.

En una realización de mayor preferencia, antes de remover el agua que contiene formaldehído de acuerdo con el método antes mencionado, el agua residual se somete a un proceso de destilación de vapor otra vez más para recuperar el agente de extracción contenido dentro.

5 En una realización de mayor preferencia, la destilación de vapor y la sacarificación de formaldehído se llevan a cabo en forma simultánea. Específicamente, una cantidad requerida de álcali se disuelve primero en agua residual en la columna de antemano, el agua residual se vaporiza en el proceso de destilación de vapor y el vapor que lleva los materiales orgánicos sube a la parte superior de la columna. La sacarificación se lleva a cabo en la columna y se consume el aldehído en agua residual.

10 La Fig. 1 ilustra un diagrama de flujo de un método de tratamiento de aguas residuales en una realización de ejemplo de la presente invención. En esta realización, después de extraer el agua residual proveniente de un dispositivo de producción de metionina, se rectifica la fase orgánica por la columna de rectificación para formar tres partes, incluyendo componentes pesados de la parte inferior de la columna, que se han de quemar para generar un subproducto de vapor; ácido acrílico de la línea lateral, que se puede vender como materiales industriales; destilado de la parte superior de la columna, que es principalmente agente de extracción, se añade con álcali para la remoción de ácido y luego se somete al tratamiento por la columna de remoción del componente liviano para remover los componentes livianos, en donde se utiliza cíclicamente el agente de extracción restante. La fase acuosa extraída se somete primero a destilación de vapor para obtener el agente de extracción, luego se añade álcali para sacarificar todo el formaldehído y el agua residual se alimenta finalmente para llevar a cabo el tratamiento bioquímico.

20 La presente invención abandona los medios existentes de combustión de agua residual para la producción de metionina, la mayor parte del ácido acrílico se recupera por medio de extracción y rectificación y similares, se queman varios materiales orgánicos enriquecidos sin valor de aplicación, el volumen de la parte por quemar se reduce ampliamente, el combustible consumido es menor porque el proceso de combustión es una reacción exotérmica y el calor producido se puede utilizar. El agua residual en baja concentración después de ser sometida a extracción de material orgánico se trata adoptando un medio bioquímico. En comparación con la técnica anterior, el proceso de la presente invención tiene las ventajas de que el consumo de energía se reduce de modo significativo y se mejora la relación de utilización del material.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar agua residual para la producción de metionina, que comprende las siguientes etapas:
 - 1) extracción del agua residual con un agente de extracción y obtener una primera fase orgánica y una primera fase acuosa después de la separación;
- 5 2) rectificación de la primera fase orgánica para obtener ácido acrílico de la línea lateral de la sección de destilación, obtención de componentes pesados de la parte inferior de la columna y obtención del agente de extracción que contiene componentes livianos de la parte superior de la columna;
- 3) tratamiento del agente de extracción que contiene los componentes livianos con una columna de remoción de componentes livianos y separación para obtener los componentes livianos y el agente de extracción;
- 10 4) remoción de formaldehído de la primera fase acuosa; y
- 5) tratamiento bioquímico de la primera fase acuosa.
2. El método según la reivindicación 1, en donde los componentes livianos y/o los componentes pesados obtenidos por separación se queman para recuperar calor.
3. El método según la reivindicación 1, en donde los componentes pesados obtenidos por rectificación se esterifican y luego se separan.
- 15 4. El método según la reivindicación 1, en donde la primera fase acuosa se destila antes de la etapa 4) para recuperar el agente de extracción.
5. El método según la reivindicación 1, en donde se sacrifica formaldehído por adición de álcali y calentamiento.
6. El método según la reivindicación 5, en donde en la etapa de sacrificación, se usan hidróxido de sodio e hidróxido de calcio como un agente de sacrificación mixto por control del valor de pH entre 10-12 con hidróxido de sodio y luego adición de hidróxido de sodio y la relación másica de formaldehído a hidróxido de calcio está dentro de un rango de 5:1 a 1:2 y la temperatura de sacrificación está dentro de un rango de 60-120 °C.
- 20 7. El método según la reivindicación 1, en donde en la etapa 4), se remueve el formaldehído por medio de un proceso de sacrificación que se lleva a cabo en una columna de destilación de vapor.
8. El método según la reivindicación 1, en donde se usa una solución alcalina para remover el ácido orgánico del agente de extracción que contiene componentes livianos antes de la etapa 3).
- 25 9. El método según la reivindicación 8, en donde se usa solución acuosa de hidróxido de sodio o de hidróxido de calcio para tratar el agente de extracción que contiene componentes livianos y la segunda fase acuosa obtenida después de la separación se mezcla con la primera fase acuosa.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el agente de extracción se selecciona de un grupo que consiste en metilisobutilcetona, diisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, dimetilbenceno, tolueno, heptano, hexahidrotolueno y éter isobutílico.
- 30 11. El método según la reivindicación 10, en donde el agente de extracción es metilisobutilcetona.
12. El método según la reivindicación 10, en donde, durante la etapa 2), se añade una cantidad de agua en el reactor de columna para permitir que el agua y la metilisobutilcetona formen un azeótropo, que se destila de la parte superior de la columna sin contenido de ácido acético y una pequeña porción del agente de extracción que lleva ácido acético se separa de la línea lateral superior de la columna.
- 35

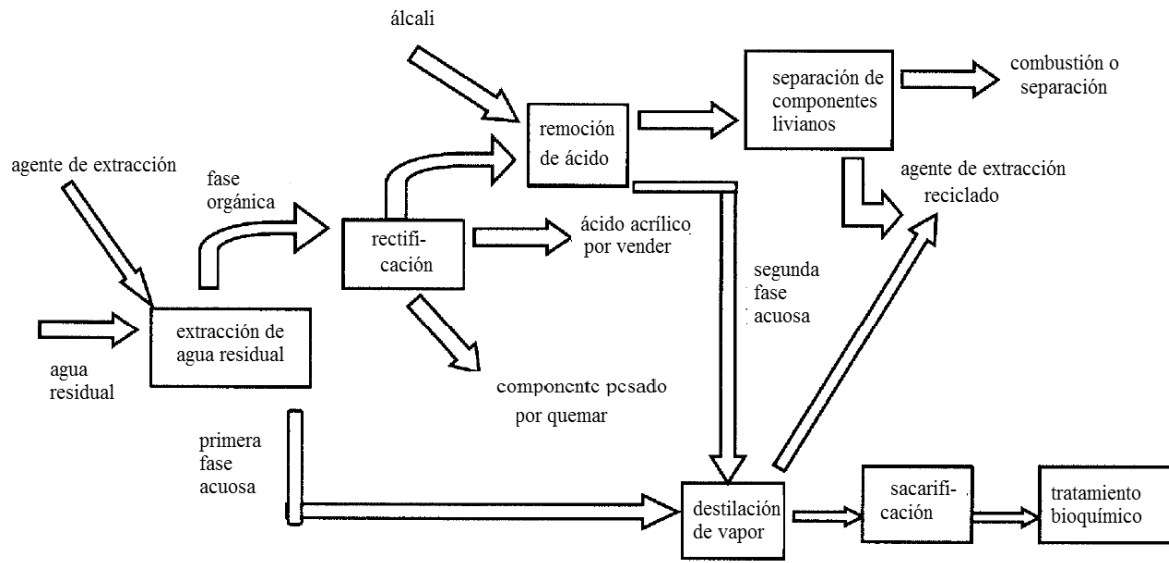


Fig. 1