(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 719 606**

(51) Int. CI.:

C02F 1/20 (2006.01)
C02F 101/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2012 E 12165807 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2657192**

(54) Título: **Reducción de las impurezas orgánicas en aguas residuales**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2019

(73) Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

(72) Inventor/es:

PUROLA, VELI-MATTI

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Reducción de las impurezas orgánicas en aguas residuales

La presente invención se refiere al tratamiento de flujos de aguas residuales, en particular, los flujos de agua residual producidos durante la fabricación de fenol a partir de cumeno. En particular, la invención se refiere a la desorción (*stripping*) de impurezas orgánicas de los flujos de aguas residuales producidas durante la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno en la primera etapa de la producción de fenol.

Antecedentes de la invención

El fenol normalmente se fabrica a partir del cumeno. En este proceso, el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno (CHP) y la mezcla de producto de oxidación resultante se concentra y se somete a una reacción de escisión. Posteriormente, la mezcla del producto de escisión se lleva a una sección de destilación, en donde los productos principales de la reacción de escisión, es decir, fenol y acetona, se separan en primer lugar y después se purifican a través de una serie de etapas de destilación u otras etapas de purificación.

La conversión de cumeno a fenol a través de hidroperóxido de cumeno es un proceso comercial bien conocido usado en todo el mundo para producir grandes cantidades de fenol (y acetona). Evidentemente, la conversión de cumeno a fenol produce inevitablemente subproductos e impurezas. Muchos de estos son compuestos orgánicos relativamente pesados tales como acetofenona, carbinol y α-metil estireno (AMS) que permanecen en la fase orgánica (junto con el cumeno que no ha reaccionado, el hidroperóxido de cumeno o el fenol) y provocan problemas durante la purificación. Existen, sin embargo, diversos métodos conocidos para tratar estas impurezas.

La presente invención se refiere principalmente a impurezas químicas/subproductos más ligeros formados durante la producción de fenol, en particular, durante la etapa de oxidación de cumeno. Más especialmente, la presente invención se refiere a problemas asociados con la formación de metanol. Debido a su alta solubilidad, el metanol a menudo se encuentra en flujos de aguas residuales producidos durante la producción de fenol. Además, se pueden encontrar a menudo otros compuestos químicos tales como acetona, cumeno y fenol en flujos de aguas residuales en niveles altamente inaceptables. La presente solicitud se refiere a un método para eliminar impurezas orgánicas, especialmente metanol, de flujos de aguas residuales generados en un proceso de cumeno a fenol.

En los procesos de cumeno a fenol bien conocidos, el metanol se produce como un subproducto menor en la etapa de reacción de oxidación de cumeno. Hoy en día existen varios diseños de reactor en la industria para llevar a cabo esta etapa de oxidación, pero la reacción normalmente se lleva a cabo a 85-130 °C y de 0,1 a 8 barg. En estos procesos, se introduce aire continuamente en cumeno líquido contenido en una pluralidad de columnas de oxidación. El oxígeno en el aire sirve como materia prima para producir el producto intermediario deseado, hidroperóxido de cumeno. El nitrógeno contenido en el flujo de alimentación de aire junto con el 1-10 % en volumen de oxígeno residual sale de la parte superior de cada uno de los reactores como un gas de escape. Este flujo de "gas de escape" normalmente contiene agua, cumeno y compuestos orgánicos volátiles (VOC), incluyendo metanol.

Antes de la ventilación, la práctica convencional actual es hacer pasar este flujo de "gas de escape" a través de una serie de refrigeradores por intercambio de calor, condensadores refrigerados y lechos de adsorción de carbón activado para recuperar el cumeno contenido en el mismo y evitar las emisiones de VOC al ambiente.

El agua y el cáustico se pueden inyectar durante la etapa de condensación para neutralizar los componentes ácidos en el gas de escape. La inyección de agua también aumentan la recuperación de metanol tal como se describe en la solicitud de patente WO02/22236. Las fases de cumeno condensado y agua se pueden separar en un decantador y la fase de agua se envía después al tratamiento de aguas residuales. El metanol condensado normalmente se disuelve en agua y, por lo tanto, forma un flujo de aguas residuales que contiene metanol. El cumeno se puede reciclar al comienzo del proceso de oxidación.

Una vez que se ha tratado, se hace pasar al gas de escape de manera convencional a un oxidante térmico o se somete a adsorción en carbón activado.

Mientras que el gas de escape contiene una pequeña cantidad de metanol y otras impurezas orgánicas, la fracción principal de subproductos ligeros tales como metanol se encuentran en las aguas residuales. También es inevitable que las aguas residuales contengan algo de cumeno. Es probable que otros flujos de aguas residuales de diferentes partes del proceso de cumeno a fenol contengan fenol y acetona.

Aunque la circulación de agua en las plantas más modernas es casi cerrada, aún hay una carga significativa de demanda química de oxígeno (DQO) para el tratamiento de las aguas residuales. También hay aguas residuales de drenaje y derrames accidentales que pueden contener impurezas ligeras solubles en agua como acetona. Estos flujos de aguas residuales contienen impurezas tales como fenol o acetona y compuestos clorados que pueden ser corrosivos si vuelven a la sección de destilación del reciclado de aguas residuales. Si estos flujos de aguas residuales

se envían a un tratamiento adicional como tal, entonces la carga máxima de demanda química de oxígeno puede ser significativa en una unidad final de tratamiento de aguas residuales.

Se apreciará que las normas de salud y seguridad no permiten que se libere al medio ambiente agua que contiene altos niveles de cualquier compuesto orgánico ligero o pesado. Los flujos de aguas residuales en los procesos de producción de fenol se tratan, por lo tanto, cuidadosamente a un coste significativo para minimizar el contenido de compuestos orgánicos.

Por lo tanto, los compuestos orgánicos hallados en flujos de agua suponen una demanda química de oxígeno (DQO) en el tratamiento de aguas residuales. La demanda química de oxígeno, o abreviado, DQO, es una medida de cuánto oxígeno se necesita para oxidar por completo cualquier cantidad de algunos compuestos que contienen carbono, hidrógeno o ambos). La reducción de la cantidad de compuestos orgánicos en los flujos de aguas residuales reduciría de manera significativa la carga de DQO. Sin embargo, para maximizar la eficacia de la recuperación de cumeno, es necesario condensar los gases de escape para reciclar el cumeno en los mismos.

La recuperación de cumeno valioso en la sección de oxidación de cumeno aumenta la DQO en el posterior tratamiento de las aguas residuales debido a la alta cantidad de metanol y otros compuestos orgánicos en las aguas residuales. Por lo tanto, al experto en la materia se le presenta un problema.

Se tienen que hacer etapas, por lo tanto, para eliminar los compuestos orgánicos de las aguas residuales. La oxidación térmica es el método preferido para eliminar los compuestos orgánicos en los gases de escape. Una ventaja del uso de la oxidación térmica es que reduce el reciclado de muchos contaminantes de vuelta a la oxidación de cumeno.

Por lo tanto, existe la necesidad de un método de tratamiento que elimina las impurezas orgánicas ligeras de las aguas residuales en el proceso de producción de fenol.

El método convencional para eliminar las impurezas ligeras de los flujos de aguas residuales implica la desorción (*stripping*) con vapor, la extracción de líquido o la adsorción. Ninguno de estos métodos es ideal. Se necesita una entrada adicional de energía significativa para usar la desorción con vapor ya que implica hervir agua. Además, si se usa la desorción con vapor, entonces la cantidad de aguas residuales aumenta y esto aumenta la carga para la unidad final de tratamiento de aguas residuales.

El uso de medio de adsorción, por ejemplo, carbono activado, también es problemático. El carbón activo es un producto caro para ser usado a gran escala industrial. Además, una vez ha tenido lugar la adsorción, se tiene que regenerar el carbón y, al final del ciclo de vida, se elimina como un residuo sólido peligroso. El carbón activado también tiene el inconveniente de que no es eficaz para absorber metanol.

La extracción con líquido requiere el uso de un disolvente que eliminará las impurezas del agua. Esto no es fácil cuando la impureza es acetona o metanol y es muy soluble en agua. El medio de extracción también se tiene que regenerar constantemente, normalmente mediante calor. Se necesita una solución alternativa.

Los presentes inventores se han dado cuenta de que los gases de escape de la etapa de oxidación del proceso de producción de fenol (es decir, el gas de escape de la conversión de cumeno a hidroperóxido de cumeno) se pueden usar como agente de desorción para eliminar los componentes orgánicos de los flujos de aguas residuales de cualquier parte del proceso de producción de fenol. Ésta es una solución ideal, ya que hay una fuente constante y abundante de gas de escape y el gas de escape de la sección de oxidación del proceso de cumeno es bajo en oxígeno, lo que lo hace un gas seguro para la desorción de compuestos orgánicos del agua. Su contenido en oxígeno es preferentemente del 3-5 % en vol., lo que está por debajo del límite de concentración explosiva.

Sumario de la invención

Visto desde un aspecto, la invención proporciona el uso de gas de escape de la oxidación de cumeno a hidroperóxido que comprende principalmente nitrógeno y oxígeno del 1 al 8 % en volumen para la eliminación de al menos un compuesto orgánico de un flujo de aguas residuales que contiene dicho al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para purificar un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante un proceso de producción de fenol, que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un gas de escape;
(ii) poner en contacto un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol con gas de escape de la etapa (i) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape; y
(iii) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (ii).

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para purificar un flujo de aguas residuales formado durante un proceso de producción de fenol que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un gas de escape;
(ii) tomar gas de escape de la etapa (i) y calentarlo;
(iii) poner en contacto un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol con gas de escape de la etapa (ii) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape; y
(iv) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (iii).

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para purificar un flujo de aguas residuales formado durante un proceso de producción de fenol que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un gas de escape;
(ii) tomar gas de escape producido durante la etapa (i) y hacer pasar dicho gas a través de un condensador;
(iii) tomar gas de escape que sale del condensador y calentarlo;
(iv) poner en contacto un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol con gas de escape de la etapa (iii) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape; y
(v) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (iv) tal como haciéndolo pasar a través de un condensador y condensando los compuestos orgánicos del mismo que se van a tratar en otra parte.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para purificar un flujo de aguas residuales formado durante un proceso de producción, que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un gas de escape que contiene metanol;
(ii) tomar gas de escape producido durante la etapa (i) y hacer pasar dicho gas a través de un condensador en presencia de agua; para formar al menos un segundo gas de escape y un flujo de aguas residuales que contiene al menos metanol como compuesto orgánico;
(iii) tomar gas de escape que sale del condensador y, cuando sea necesario, calentarlo;
(iv) poner en contacto dicho flujo de aguas residuales con gas de escape de la etapa (iii) para eliminar al menos algo de dicho al menos algo de dicho metanol de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape; y
(v) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (iv) tal como haciéndolo pasar a través de un condensador y condensando los compuestos orgánicos del mismo que se van a tratar en otra parte.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para purificar un flujo de aguas residuales formado durante un proceso de producción, que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un flujo de gas de escape que contiene al menos un compuesto orgánico;
(ii) tomar gas de escape producido durante la etapa (i), inyectar agua y/o cáustico a dicho gas de escape y hacer pasar agua y/o gas de escape tratado con cáustico a través de un condensador para formar al menos un segundo flujo de gas de escape y un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico;
(iii) tomar el gas de escape que sale del condensador y, cuando sea necesario, calentarlo;
(iv) poner en contacto dicho flujo de aguas residuales de la etapa (ii) que contiene al menos un compuesto orgánico con gas de escape de la etapa (iii) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de agua residual en dicho gas de escape; y
(v) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (iv) tal como haciéndolo pasar a través de un condensador y condensando los compuestos orgánicos del mismo que se van a tratar en otra parte.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un aparato adecuado para llevar a cabo el proceso tal como se define anteriormente en el presente documento que comprende:

- una pluralidad de reactores de oxidación conectados en serie, teniendo cada reactor un flujo de gas de escape que se combinan para formar un único flujo de gas de escape;
- un condensador adaptado para aceptar dicho flujo de gas de escape combinado que permite la formación de una fase condensada y un segundo flujo de gas de escape;
- un medio de calentamiento adaptado para calentar el segundo gas de escape que sale del condensador;
- un dispositivo de desorción adaptado para permitir el contacto del segundo gas de escape calentado y un compuesto orgánico que contiene un flujo de aguas residuales formado durante el proceso de producción de fenol.

Definiciones

Por gas de escape de la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno se refiere al gas que se forma después de que el aire se ha usado para convertir cumeno a hidroperóxido de cumeno. Ese fas se puede usar directamente, pero es preferible someterlo a condensación y recalentarlo tal como se describe en detalle en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

La oxidación de cumeno se puede llevar a cabo usando un denominado procedimiento de oxidación húmeda, en el que la oxidación tiene lugar en presencia de aire pero en solución con la ayuda de una solución acuosa de, por ejemplo, un carbonato. Los procedimientos de oxidación seca, en donde los únicos compuestos introducidos en la mezcla de reacción son el material de partida (cumeno) y el gas de oxidación, se están volviendo más comunes. Ambos procedimientos de método producen una disminución en el contenido de oxígeno del gas de escape y son aplicables en el presente documento. La oxidación preferentemente funciona como una oxidación seca, es decir, a los reactores de oxidación no se les añade por separado una fase acuosa que contiene un componente alcalino tal como carbonato de sodio.

La oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (CHP) se ha descrito detalladamente en la técnica anterior (tal como en los documentos GB 1006319, JP 4305564, JP 2000290249, JP 2000302752 y JP 2003231674). El proceso de oxidación se puede llevar a cabo de forma convencional y no se describirá por completo en el presente documento.

El proceso implica dirigir el cumeno al menos al primer reactor en una serie de reactores de oxidación. Normalmente, esta alimentación de cumeno es bastante pura y contiene esencialmente cumeno y pequeñas cantidades de impurezas. Puede contener cumeno lavado con cáustico o el cumeno reciclado se puede alimentar por separado en el primer reactor (o en otro) en la serie. La alimentación de cumeno es una alimentación de líquido. Si bien esta alimentación de cumeno reciente se puede alimentar a más de un reactor en la serie, se prefiere especialmente si el cumeno fresco (es decir, cumeno que no es parte de la mezcla de oxidación) se alimenta solo al primer reactor.

Junto con este cumeno, también se alimenta con aire al menos al primer reactor en la serie para formar de este modo una mezcla de oxidación. La alimentación de cumeno y la alimentación de gas que contiene oxígeno preferentemente se alimentan por separado.

Una vez que la mezcla de oxidación se forma en el primer reactor, se forma CHP. Aquella parte de la mezcla de la oxidación que se desplaza por el líquido que se está alimentando en un reactor se lleva después del primer reactor al menos a un reactor posterior, preferentemente el siguiente en la serie. La mezcla de oxidación de cada reactor se transfiere preferentemente al menos al siguiente reactor aguas abajo del mismo en la serie.

Normalmente se usa una serie de 3-8 reactores. A diferencia del cumeno, el gas que contiene oxígeno reciente preferentemente se añade a cada reactor en la serie.

Todos los reactores funcionan a una presión de 0,1-8 barg, preferentemente 4-5 barg. La temperatura de funcionamiento es de 90-115 °C. Dado que la oxidación es una reacción exotérmica, los reactores pueden requerir un enfriamiento externo.

Los gases de escape de cada reactor se separan de la mezcla de oxidación en la parte superior de cada reactor. A medida que progresa la reacción a hidroperóxido de cumeno, se apreciará que el contenido de oxígeno en el gas presente en el reactor de oxidación se reduce a medida que se consume por la reacción. Esto significa que el gas de escape que sale de la reacción de oxidación es bajo en oxígeno. El gas de escape usado en la presente invención es uno producido de manera convencional mediante cualquier reacción de oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno.

El gas de escape que sale del(los) reactor(es) de oxidación comprende principalmente nitrógeno, por ejemplo, el 85-90 % en vol. También debería de contener entre el 1 y el 8 % en vol. de oxígeno, preferentemente el 3-5 % en vol. de oxígeno. El principal componente orgánico es cumeno. La concentración de cumeno normalmente está en el intervalo del 2-14 % en vol. La concentración de cumeno depende de la presión y de la temperatura de funcionamiento. A 3,8 barg, la concentración típica de cumeno es del 3-6 % en vol. El gas de escape también puede contener pequeñas cantidades de subproductos orgánicos/impurezas formadas durante el proceso de oxidación. En particular, éstos incluyen ácido fórmico y metanol. El gas de escape también puede contener agua. El agua puede estar presente en el cumeno y/o en el aire que se alimenta.

Se debería recordar que el contenido en oxígeno del gas de escape es bajo ya que la mayoría del oxígeno en el aire reacciona con el cumeno para formar el hidroperóxido de cumeno. El contenido en oxígeno del gas de escape normalmente es tan bajo que el gas está siempre por debajo del límite explosivo por motivos de seguridad.

La temperatura del gas de escape que sale de los reactores de oxidación puede ser 90-115 °C. Se apreciará que un proceso de oxidación de cumeno convencional usa una pluralidad de reactores de oxidación de cumeno y que el gas de escape se puede producir a partir de cada uno de estos reactores. La invención puede usar el gas de escape de uno, más de uno o todos estos reactores en combinación. Normalmente, todos los gases de escape de cada reactor se combinan antes del tratamiento adicional. Se apreciará que en cualquier punto en el proceso de la invención, puede no ser necesario usar todo el gas de escape que está presente al final de una etapa del proceso. El experto en la materia aprecia que la cantidad de gas de escape usado está en función del proceso de desorción (*stripping*). La invención, por lo tanto, abarca tomar una parte del gas de escape o todo el gas de escape de una etapa particular del proceso para su uso en las posteriores etapas.

El gas de escape que sale del reactor de oxidación se podría usar en la desorción inmediatamente pero dado que contiene cantidades significativas de compuestos valiosos, en particular, de cumeno, esto no se prefiere. Aún hay suficiente cumeno para que merezca ser retirado del gas de escape, ya que es un recurso valioso.

El gas de escape también puede contener impurezas ácidas que necesitan ser neutralizadas. Por lo tanto, el gas de escape preferentemente se condensa en un condensador/intercambiador de calor convencional. Es común que el cáustico se inyecte en el gas de escape/condensador en este punto.

La solución de cáustico que se puede inyectar en los gases de escape, preferentemente contiene del 0,2 al 2,0 % en peso de NaOH, más preferentemente, aproximadamente el 0,5 % en peso de NaOH, con el fin de purificarlos de los ácidos. Después se puede inyectar agua con el fin de purificar gases de escape del exceso de cáustico.

El gas de escape, por lo tanto, se hace pasar a través de un intercambiador de calor/condensador para que se enfríe. Los gases de escape preferentemente se enfrían hasta una temperatura de menos de 20 °C, especialmente de menos de 10 °C, más preferentemente, de menos de 5 °C. Haciendo esto, los compuestos orgánicos en el gas de escape, tales como cumeno se condensan y se pueden separar de componentes del gas de escape tales como oxígeno y nitrógeno que no se condensarán a estas temperaturas. Cualquier agua presente en el gas de escape también es probable que se condense.

Dado que el cumeno es un recurso valioso, este proceso de condensación es importante. Se apreciará que el agua en el gas de escape también se condensará junto con el metanol y otras impurezas orgánicas presentes en el gas de escape. Por lo tanto, típicamente, el condensador produce una mezcla de dos fases de cumeno en una fase y agua que contiene metanol y otros compuestos en otra. Éstas se pueden separar mediante separación de fases.

El cumeno puede ser enviado de vuelta al proceso de oxidación. La fase de agua, sin embargo, necesita ser tratada antes de que se libere.

El gas de escape que sale del condensador contiene niveles bajos de cumeno y metanol. El gas de escape comprende principalmente nitrógeno (por ejemplo, al menos el 90 % en volumen de nitrógeno, preferentemente al menos el 94 % en volumen de nitrógeno) y entre el 1 y 8 % en vol. de oxígeno, preferentemente del 3 al 5 % en vol. de oxígeno. El gas de escape también puede contener cumeno y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos/impurezas formadas durante el proceso de oxidación. En particular, estos incluyen metanol. El gas de escape también puede contener pequeñas cantidades de agua. Las cantidades de cualquiera de las impurezas orgánicas en el gas de escape son preferentemente muy bajas en esta etapa, tal como menos del 0,5 % en vol., especialmente menos del 0,2 % en vol. En particular, el contenido en metanol puede ser menor del 0,05 % en peso. La concentración de compuestos orgánicos depende de la presión de funcionamiento y la temperatura de condensación y la posible inyección de agua y cáustico.

Puede haber trazas de metano y tolueno en el gas de escape.

Los gases de escape también pueden contener algo de agua, preferentemente menos del 0,5 % en vol. de agua, especialmente menos del 0,25 % en vol. de agua.

El gas de escape se envía convencionalmente a un oxidador térmico en este punto para eliminar cualquiera de las últimas trazas de compuestos orgánicos o quizás para enviar para el tratamiento sobre carbón activado para la adsorción de los compuestos orgánicos restantes.

Los presente inventores se han dado cuenta de que el gas de escape que sale del condensador proporciona un flujo de gas ideal de bajo costo que se puede usar para la desorción de compuestos orgánicos de los flujos de aguas residuales tales como el flujo de agua residual que contiene metanol tratado anteriormente que sale del condensador.

Proporciona una alternativa mucho más barata para una desorción con vapor o el uso de carbón activado o la extracción por líquidos más convencionales.

Fuentes de las aguas residuales

La fuente del agua residual tratada con el gas de escape de acuerdo con la invención puede ser cualquier fuente de agua residual que contenga compuestos orgánicos que necesitan ser eliminados formados durante el proceso de producción de fenol.

Existen diversas fuentes de aguas residuales durante la producción de fenol. La primera y principal fuente proviene del tratamiento del gas de escape durante la reacción de oxidación tal como se trata anteriormente.

Existen diversos tratamientos basados en agua en el proceso de la producción de fenol, todos los cuales producen flujos de aguas residuales que pueden necesitar ser tratadas para eliminar los compuestos orgánicos.

La cantidad de metanol formada en la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno está en el intervalo de 0,5 a 1,5 kg/ton de fenol, en función de las condiciones de funcionamiento durante la oxidación, y una mayor parte del mismo se condensa y se disuelve en la fase de agua y, por lo tanto, en el agua residual.

La concentración de metanol en el agua residual de la sección de oxidación puede estar en el intervalo de 5000 a 10000 ppm de peso. La cantidad del agua residual de la sección de oxidación está en el intervalo de 20 a 100 kg/ton de fenol.

Obviamente, es esencial eliminar el metanol del agua, y la presente invención ofrece una solución barata a este problema.

Los flujos de aguas residuales también provienen de operaciones de limpieza sencillas, por ejemplo, limpieza de derrames, etcétera. Hay una serie de posibles flujos de aguas residuales en el proceso de producción de fenol que serán familiares para el experto en la materia. La presente invención es adecuada para el tratamiento de cualquiera de estos, para eliminar compuestos orgánicos indeseables para asegurar que los niveles residuales de compuestos orgánicos en las aguas residuales están por debajo de los estándares ambientales.

El flujo de aguas residuales del proceso de oxidación no contiene cantidades significativas de fenol u otros compuestos orgánicos pesados solubles en agua. Sin embargo, las aguas residuales de la sección de oxidación pueden contener pequeñas cantidades de peróxidos como metilhidroperóxido (MHC). Las aguas residuales de la sección de oxidación, por lo tanto, se pueden tratar térmicamente para eliminar el MHC (un biocida) antes o después de la desorción (*stripping*).

Proceso de desorción (*stripping*)

El gas de escape de la reacción de oxidación de cumeno se puede usar para la desorción de compuestos orgánicos tales como metanol a partir de flujos de aguas residuales producidas durante la oxidación en el proceso de producción de fenol. En el proceso de desorción, se eliminan uno o más componentes del flujo de aguas residuales mediante el flujo de gas de escape. Idealmente, se elimina el metanol y/o la acetona.

El gas de escape preferentemente se calienta, si es necesario, antes de la desorción. Se puede calentar hasta una temperatura de al menos 80 °C, tal como 90 a 120 °C antes de la desorción.

El agua suministrada al dispositivo de desorción preferentemente a una temperatura de 30 a 50 °C.

El gas de escape se hace pasar a un depósito (un dispositivo de desorción convencional) junto con el agua residual. Se preferirá si el gas de escape se suministra en la parte inferior de cualquier depósito para que pase a través de cualquier agua residual dentro del depósito a medida que asciende. Las aguas residuales por lo tanto se alimentan preferentemente hacia la parte superior del depósito de desorción.

El dispositivo de desorción puede estar provisto de bandejas tal como es bien sabido en la materia. El aparato de desorción real es bien conocido por el experto en la materia y tiene el mismo diseño que un dispositivo convencional de desorción de vapor o de aire. El dispositivo de desorción comprenderá una columna, preferentemente provista de una serie de bandejas. La desorción también se puede llevar a cabo en una columna empaquetada.

La columna puede estar provista opcionalmente de un condensador o recalentador. Más preferentemente, la columna está provista de un condensador y un reflujo. Todavía más preferentemente, la invención comprende una columna con un condensador, reflujo y recuperación del destilado. El diseño, por lo tanto, es convencional. En una opción, se puede usar un recalentador para la desorción de refuerzo.

En una realización preferida, e idealmente para reducir el contenido de agua en el gas de escape enviado a la oxidación térmica, el gas de escape retirado de la parte superior del dispositivo de desorción se envía a un condensador. Aquí, el agua presente en el gas de escape se condensa y se envía de vuelta al dispositivo de desorción como un reflujo. Las impurezas desorbidas se pueden condensar a partir del flujo de gas y hacerlas pasar, por ejemplo, para que se recuperen o se eliminen en otro lugar.

Por lo tanto, en una realización preferida, después de la etapa de desorción, el gas de escape que ahora contiene el compuesto orgánico extraído se hace pasar a través de un condensador y el(los) compuesto(s) orgánico(s) del mismo se condensa(n). Éstos se pueden tratar como el experto en la materia vea conveniente.

Es preferible que exista un flujo a contracorriente entre el flujo de aguas residuales y los flujos de gas de escape.

Es especialmente preferible que un flujo de aguas residuales que contiene metanol de la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno forme al menos una parte de las aguas residuales y se someta a desorción con los gases de escape de la misma reacción de oxidación.

Los gases de escape de la oxidación se pueden usar en general para la desorción de los componentes orgánicos (por ejemplo, acetona o cumeno) de otras aguas residuales de una planta de fenol.

Los gases de escape se pueden usar para la desorción de compuestos orgánicos de otras aguas residuales que tienen compuestos orgánicos que se pueden recuperar o eliminar en la oxidación térmica o catalítica.

Se debe enfatizar que los gases de escape de la oxidación se pueden usar del mismo modo que cualquiera de los otros gases usados para la desorción. La temperatura y la presión, el VLE (equilibrio vapor-líquido) y el dispositivo de desorción definirán el rendimiento del dispositivo de desorción. Las presiones adecuadas dentro del dispositivo de desorción pueden estar en el intervalo de 0 barg a 8 barg, preferentemente de 0 barg a 2 barg. El flujo a través del dispositivo de desorción variará en función de los requisitos del diseño del dispositivo de desorción.

La presente invención, por lo tanto, reduce la carga orgánica en flujos de aguas residuales haciéndolos más fáciles de liberar al medio ambiente. Los presentes inventores eliminan la necesidad de usar una desorción con vapor cara en el tratamiento de aguas residuales. La invención se basa en el uso de un gas disponible libremente antes de que se incinere. Por último, el procedimiento de desorción recupera los compuestos orgánicos de las aguas residuales y lo introduce en el gas de escape. Esto realmente hace que el gas de escape sea más fácil de incinerar ya que hay más combustible en el gas de escape del que habría convencionalmente. Es normal suministrar al gas de escape con combustible adicional con el fin de ayudar a la incineración de los componentes orgánicos dentro del gas de escape. Dado que este proceso aumenta la carga orgánica en el gas de escape, se necesita menos gas combustible (combustible de ayuda) para el oxidador térmico.

En teoría, se pueden usar una serie de dispositivos de desorción para maximizar la purificación.

A continuación se describirá la invención con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes. Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una ilustración de un reactor adecuado configurado para la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno. El aparato contiene las siguientes partes (Fig. 1)

1	reactores de oxidación
2	rociadores de aire
3	condensador
4	oxidador térmico o lechos de carbono activado
5	unidad de purificación de cumeno
6	concentrador de CHP
7	dispositivo de desorción de aguas residuales

El aparato, por lo tanto, contiene una serie de 3-8 reactores de oxidación 1, que funcionan en serie, preferentemente con niveles de líquido en descenso, de manera que el primer reactor tiene el nivel de líquido más alto y el último tiene el nivel de líquido más bajo, por lo que la fuerza que dirige al líquido para que pase la mezcla de oxidación de un reactor al siguiente es la gravedad. Un rociador de aire 2 está presente en cada reactor 1 para distribuir de manera uniforme el aire dirigido a los reactores. El aire se dirige hacia los reactores 1, a través de los rociadores de aire 2. También pueden estar presentes las espirales de refrigeración interna para enfriar la mezcla de oxidación (no mostrada en la Figura 1). Se proporcionan uno o más condensadores 3 conectados a la sección superior de los reactores 1 para condensar los gases de escape. Se puede proporcionar un condensador separado 3 para cada reactor de oxidación 1, pero preferentemente, los gases de escape se combinan, y posteriormente se dirigen a un único condensador 3 para la condensación combinada.

Los gases de escape no condensados se eliminan a través de la línea 4 y normalmente se llevan a un oxidador térmico o a lechos de carbón activado. De acuerdo con la presente invención, el gas de escape o parte del gas de escape se lleva a un dispositivo de desorción de aguas residuales 7 y preferentemente se devuelve para que sea tratado en un oxidador térmico o en lechos de carbón activado.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el aparato comprende adicionalmente una unidad de purificación de cumeno 6 para purificar el material de partida de cumeno.

Después de que la mezcla de reacción se haya dirigido a través de los reactores de oxidación 1, se lleva a un concentrador de CHP 6 para eliminar el cumeno que no ha reaccionado y algunos subproductos e impurezas y, por lo tanto, concentrar el CHP de la mezcla.

En la figura 2, el gas de escape de la sección de oxidación se hace pasar a través de un conducto (8) al depósito de desorción (9). Esto se hace en la parte inferior del dispositivo de desorción (9). El dispositivo de desorción (9) está provisto de una serie de bandejas o paquetes (10). Las aguas residuales entran en el dispositivo de desorción desde la parte superior a través de un conducto (11). La Figura 1 muestra diversas fuentes posibles de aguas residuales. Cuando las aguas residuales se tratan con cáustico, es posible neutralizarlas antes de su uso en el dispositivo de desorción, por ejemplo mediante el lavado de las aguas.

El gas que contiene los compuestos orgánicos desorbidos de las aguas residuales sale de la parte superior del dispositivo de desorción a través de un conducto (12) y al condensador (13). El condensado del condensador se añade de vuelta al dispositivo de desorción a través de un reflujo (14). Se puede extraer un destilado del condensador (no mostrado). Esto proporciona un flujo concentrado de impurezas. El gas de escape sale del condensador (13) hacia la oxidación térmica u otro tratamiento (15). El agua sale del dispositivo de desorción a través de un conducto (16) para el drenaje.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 y 2 son simulaciones informáticas de una configuración tal como se describe en el presente documento en la que se usan los gases de escape de la etapa de oxidación de la oxidación de cumeno como un gas de desorción para el flujo de las aguas residuales.

Ejemplo 1

En este ejemplo el dispositivo de desorción consiste en una columna sin el condensador o el recalentador. El gas de escape se alimenta en la parte inferior de la columna y el agua en la parte superior de la columna. El número de bandejas teóricas es 4. Las concentraciones de cumeno, metanol y acetona en el gas de escape son típicas de las observadas tras el enfriamiento del gas de escape de la oxidación hasta 2 °C. Las concentraciones de alimentación de metanol y acetona en el agua residual son de 10.000 ppm por peso.

El gas de escape se alimenta a la columna a una temperatura de entrada del gas de 105 °C y el agua se alimenta a una temperatura de entrada de 40 °C. En el dispositivo de desorción, la temperatura se reduce debido a que casi todo el gas seco se pone en contacto con el agua y el gas se satura con agua intermitente, de modo que la temperatura de la parte inferior (salida de agua) sea de 32,6 °C y la temperatura de la parte superior (salida de gas) sea de 32,7 °C.

El ejemplo muestra que la concentración de metanol se reduce del 1 % (10.000 ppm por peso) a menos del 0,1 % en peso (868 ppm). La acetona se desorbe casi por completo (hasta 25 ppm). También el cumeno se elimina por completo del flujo de aguas residuales. Los resultados de la simulación se presentan en la Tabla 1.

	Caso 1: Sin condensador			
	Alimentación de gas	Alimentación de agua	Parte inferior (salida de agua)	Parte superior
Flujo másico kg/h				
N2	4754,725	0,058	0,013	4754,771
O2	231,896	0,005	0,001	231,900
Acetona	0,395	10,000	0,025	10,371
Metanol	0,957	10,000	0,868	10,089
Agua	5,349	979,844	819,402	165,790
Cumeno	6,677	0,093	0,000	6,771
% de masa				
N2	95,095 %	0,006 %	0,002 %	91,796 %
O2	4,638 %	0,001 %	0,000 %	4,477 %

	Caso 1: Sin condensador			
Acetona	0,008 %	1,000 %	0,003 %	0,200 %
Metanol	0,019 %	1,000 %	0,106 %	0,195 %
Agua	0,107 %	97,984 %	99,890 %	3,201 %
% de masa				
Cumeno	0,134 %	0,009 %	0,000 %	0,131 %
Flujo total kg/h	5000	1000	820	5180
Temperatura C	105	40	32,6	32,7
Presión kPa (abs)	110	110	103	100

Ejemplo 2

En este ejemplo, el dispositivo de desorción también está provisto de un condensador parcial de vapor/líquido. La potencia de refrigeración del condensador es de 100 kW. El gas que sale del dispositivo de desorción pasa a través del condensador para condensar cualquiera de los componentes condensables del mismo. Todos los condensados líquidos se reciclan como reflujo a la parte superior del dispositivo de desorción.

Las temperaturas de alimentación de gas y de líquido son 100 °C y 50 °C, respectivamente. Las composiciones de alimentación son las mismas que en el ejemplo 1.

Este ejemplo muestra que la cantidad de agua en la parte superior se puede reducir usando un condensador.

	Caso 2: Condensador de 100 kW			
	Alimentación de gas	Alimentación de agua	Parte inferior (salida de agua)	Parte superior (salida de gas)
Flujo másico kg/h				
N2	4754,725	0,058	0,015	4754,768
O2	231,896	0,005	0,001	231,900
Acetona	0,395	10,002	0,030	10,367
Metanol	0,957	10,002	2,131	8,828
Agua	5,349	979,840	924,638	60,551
Cumeno	6,677	0,093	0,000	6,771
% de masa				
N2	95,095 %	0,006 %	0,002 %	93,724 %
O2	4,638 %	0,001 %	0,000 %	4,571 %
Acetona	0,008 %	1,000 %	0,003 %	0,204 %
Metanol	0,019 %	1,000 %	0,230 %	0,174 %
Agua	0,107 %	97,984 %	99,765 %	1,194 %
Cumeno	0,134 %	0,009 %	0,000 %	0,133 %
Flujo total kg/h	5000	1000	926,8	5073,2
Temperatura C	100	50	31,5	16,5
Presión kPa (abs)	110	110	103	100

El fin del condensador es permitir la reducción en el contenido de agua del gas que sale de la parte superior del dispositivo de desorción. La desventaja de su uso es una ligera reducción en el contenido de metanol del gas superior.

REIVINDICACIONES

1. Uso de gas de escape de la oxidación de cumeno a hidroperóxido que comprende principalmente nitrógeno y oxígeno del 1 al 8 % en volumen para la eliminación de al menos un compuesto orgánico de un flujo de aguas residuales que contiene dicho al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol.

2. Un proceso para purificar un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante un proceso de producción de fenol, que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un gas de escape;
(ii) poner en contacto un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol con gas de escape de la etapa (i) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape; y
(iii) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (ii).

3. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 2 que comprende:

(i) oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno con aire para que se forme hidroperóxido de cumeno y un gas de escape;
(ii) tomar gas de escape de la etapa (i) y calentarlo;
(iii) poner en contacto un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico formado durante la producción de fenol con gas de escape de la etapa (ii) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape; y
(iv) opcionalmente, oxidar térmicamente o tratar de otro modo el gas de escape de la etapa (iii).

4. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 3, en donde la etapa (ii) comprende

(iia) tomar gas de escape producido durante la etapa (i) y hacer pasar dicho gas a través de un condensador;
(iib) tomar gas de escape que sale del condensador y calentarlo.

5. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 4 en donde
el gas de escape de la etapa (i) contiene metanol;
en la etapa (iia), el gas de escape producido durante la etapa (i) se hace pasar a través de dicho condensador en presencia de agua; para formar al menos un segundo gas de escape y un flujo de aguas residuales que contiene al menos metanol como compuesto orgánico; y en donde la etapa (iii) implica poner en contacto dicho flujo de aguas residuales de la etapa (iia) con gas de escape de la etapa (iib) para eliminar al menos algo de dicho al menos algo de dicho metanol de dicho flujo de aguas residuales y en dicho gas de escape.

6. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 4, en donde dicho gas de escape de la etapa (i) contiene al menos un compuesto orgánico;
en donde la etapa (iia) comprende tomar gas de escape producido durante la etapa (i), inyectar agua y/o cáustico a dicho gas de escape y hacer pasar agua y/o gas de escape tratado con cáustico a través de un condensador para formar al menos un segundo flujo de gas de escape y un flujo de aguas residuales que contiene al menos un compuesto orgánico;
y en donde la etapa (iii) comprende poner en contacto dicho flujo de aguas residuales de la etapa (iia) que contiene al menos un compuesto orgánico con gas de escape de la etapa (iib) para eliminar al menos algo de dicho al menos un compuesto orgánico de dicho flujo de agua residual en dicho gas de escape.

7. Un proceso tal como se reivindica en las reivindicaciones 2 a 6 en donde el gas de escape pasa a través de un condensador y se condensan los compuestos orgánicos del mismo.

8. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 2 a 7, en donde el contenido en oxígeno del gas de escape es del 3-5 % en vol.

9. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 2 a 8 en donde dicho al menos un compuesto orgánico es metanol.

10. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 9 en donde el contenido en metanol en el flujo de aguas residuales es al menos 1000 ppm.

11. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 4 a 10 que además comprende:

(iv) hacer pasar el gas de escape de la etapa (iv) a un condensador para formar un condensado que se recicla de vuelta a la etapa (iii).

12. Un aparato adecuado para llevar a cabo el proceso tal como se reivindica en las reivindicaciones 4 a 11 que comprende:

- una pluralidad de reactores de oxidación conectados en serie, teniendo cada reactor un flujo de gas de escape que se combinan para formar un único flujo de gas de escape;
- un condensador adaptado para aceptar dicho flujo de gas de escape combinado que permite la formación de una fase condensada y un segundo flujo de gas de escape;
- un medio de calentamiento adaptado para calentar el segundo gas de escape que sale del condensador;
- un dispositivo de desorción adaptado para permitir el contacto del segundo gas de escape calentado y un compuesto orgánico que contiene un flujo de aguas residuales formado durante el proceso de producción de fenol.

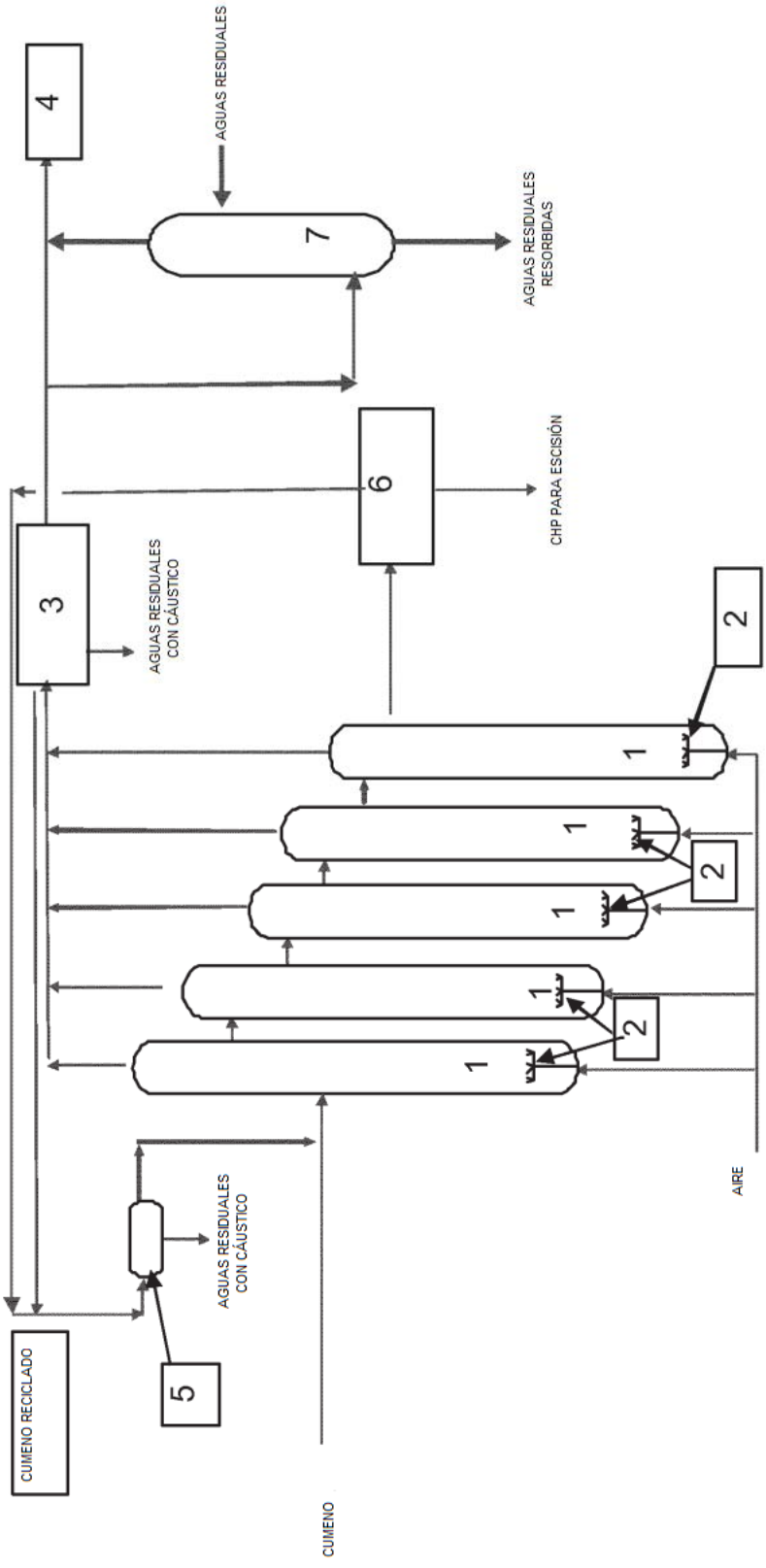
4
AGUAS RESIDUALES
7
AGUAS RESIDUALES RESORBIDAS
6
CHP PARA ESCISIÓN
3
AGUAS RESIDUALES CON CÁUSTICO
2
1
1
2
1
1
2
1
AIRE
AGUAS RESIDUALES CON CÁUSTICO
5
CUMENO RECICLADO
CUMENO

Figura 1

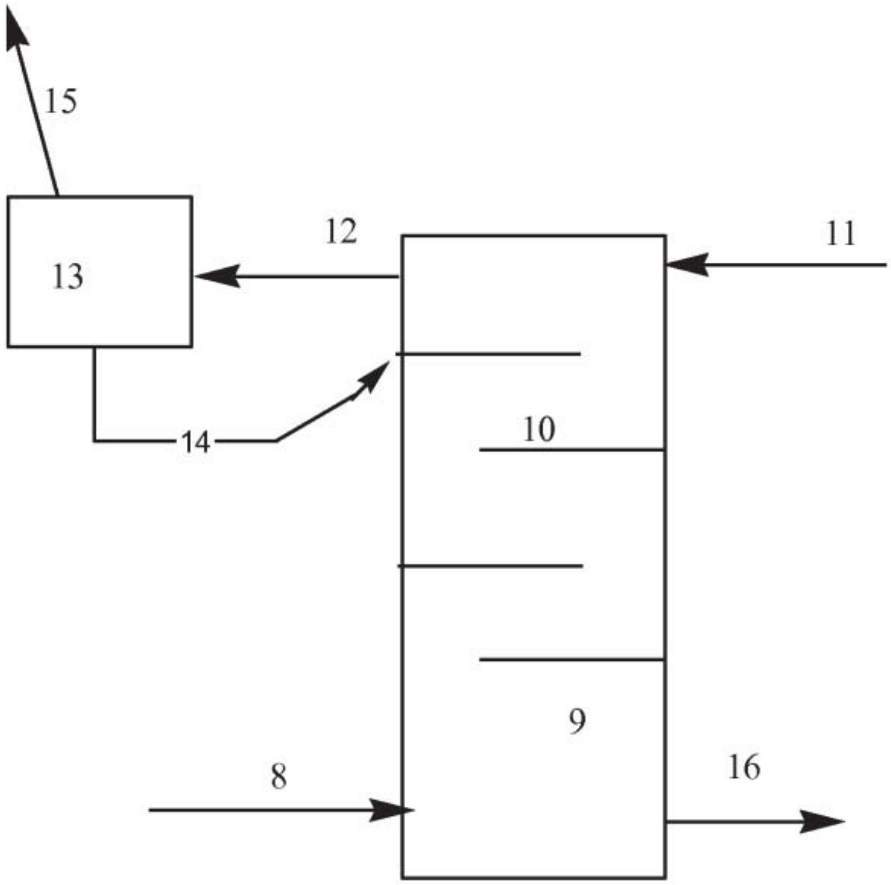

Figura 2