(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 746 236**

(51) Int. Cl.:

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2014** **E 18163277 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019** **EP 3354624**

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

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KRECZINSKI, MANFRED;
JANSEN, ROBERT y
WOYCIECHOWSKI, MATTHIAS

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 236 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona

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

Estado de la técnica

A partir del documento WO 2012/076317 (PCT/EP 2011/070442) se conoce un procedimiento para la preparación de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina. A partir del documento DE 44 28 413 A1 se conoce un procedimiento para la purificación de aguas residuales procedentes de la preparación de isoforona, nitrilo de isoforona e isoforona diamina.

Se describe de forma detallada un procedimiento en tres etapas para la preparación de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, en lo que sigue denominada isoforona diamina o, abreviadamente, IPDA, mediante
I. preparación de isoforona mediante condensaciones de aldol catalizadas con acetona como educto;
II. reacción de isoforona con ácido cianhídrico bajo la formación de nitrilo de isoforona (IPN, 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexanona);
III. hidrogenación catalítica y/o aminación reductora (también denominada hidrogenación aminante) de 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexnona, en lo que sigue denominada nitrilo de isoforona o, abreviadamente, IPN, para dar isoforona diamina.

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

Misión de la presente invención era encontrar un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas con isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, ácido cianhídrico o sales del ácido cianhídrico, así como, eventualmente, otras sustancias, en donde las aguas residuales tratadas obtenidas con ello pueden ser aportadas a un tratamiento biológico de aguas residuales. En especial, nitrilo de isoforona muestra una mala degradabilidad biológica. Con ayuda del test de degradación conforme a la Norma DIN EN ISO 9888, el agua residual de isoforona con una reducción CSB < 15% se clasificó como biológicamente no degradable.

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

Objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona,
en donde estas aguas residuales contienen, en particular, isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, ácido cianhídrico o sales de amonio,
mediante
tratamiento de las aguas residuales procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona a partir de la reacción de isoforona con ácido cianhídrico mediante oxidación.

El agua residual que resulta en la preparación de nitrilo de isoforona, con un valor del pH de 1 a 2 contiene, junto a otros componentes del proceso, ~ 2000 ppm de nitrilo de isoforona.
El nitrilo de isoforona contenido debe ser separado, con el fin de que el agua residual pueda ser introducida en la instalación de purificación biológica de aguas residuales.

Era misión reducir de manera significativa el contenido en nitrilo de isoforona, con el fin de poder aportar el agua residual directamente a la instalación biológica de purificación de aguas residuales.

Descripción de la oxidación

El procedimiento se caracteriza porque el agua residual procedente de la preparación de nitrilo de isoforona procedente de la reacción de isoforona con ácido cianhídrico puede ser elaborada mediante oxidación, con lo cual tiene lugar una reducción significativa de la CSB (CSB = demanda química de oxígeno, conforme a la Norma DIN 38409 H41), el ácido cianhídrico contenido o sus sales son oxidados bajo la formación de dióxido de carbono, de modo que pueden ser eliminados compuestos de amonio y el agua residual resultante puede ser introducida en una instalación biológica de purificación de aguas residuales para su tratamiento ulterior. La combinación de las etapas de procedimiento posibilita una purificación más amplia que solo mediante una etapa, p. ej., una purificación

biológica propiamente dicha. Preferiblemente, mediante la oxidación se alcanza una reducción significativa de CSB de al menos 50%, de manera particularmente preferida de 70%.

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

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

El procedimiento de oxidación se caracteriza, además, porque puede llevarse a cabo a temperaturas ambiente, al igual que también a temperaturas elevadas para el aumento de la velocidad de la reacción. El intervalo de temperaturas preferido durante la oxidación se encuentra en este caso entre 10 y 50 ºC.

Objeto de la invención es también un procedimiento, caracterizado porque el agua residual se somete, a continuación del proceso arriba descrito, a un tratamiento biológico del agua residual.

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

Ejemplos

Los Ejemplos 1-4 no pertenecen a la invención

Ejemplo 1

Hidrólisis discontinua

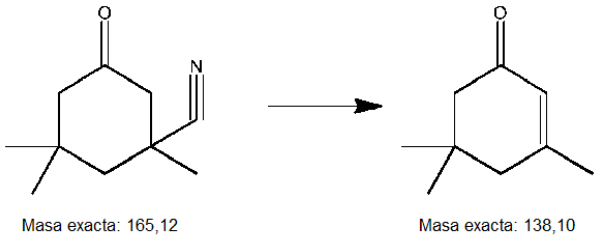
En una columna de hidrólisis, un agua residual sintética con 12 g de nitrilo de isoforona, disueltos en 1500 g de agua, se ajusta con 7 g de NaOH a un valor del pH de 13 y se mantiene durante 2 horas a 100 ºC bajo reflujo. El subsiguiente análisis por GC del producto del fondo mostró un contenido en nitrilo de isoforona de 2 mg/l.
Durante la hidrólisis se separaron por destilación 100 ml, y el análisis por GC del destilado mostró un contenido en isoforona de 1385 mg/l.
El agua residual (producto del fondo) así obtenida pudo elaborarse sin problemas en la subsiguiente purificación biológica de aguas residuales.

Ejemplo 2

Hidrólisis continua a pH 13,7

En el fondo de la columna de hidrólisis se introdujeron continuamente 750 ml/h de agua residual procedente de una instalación del proceso con un contenido en nitrilo de isoforona de 1885 mg/l.
A través de una regulación del nivel del fondo, se ajustó un tiempo de permanencia en el fondo de 1,5 horas, y el valor del pH en el fondo se ajustó a pH 13,7 mediante dosificación de NaOH al 20%.
La temperatura en el fondo de la columna ascendió a 102 ºC.
A lo largo de un espacio de tiempo de 6,5 horas se introdujeron de esta manera 4875 ml de agua residual del proceso a través de la columna de hidrólisis. El análisis por GC del producto del fondo que sale mostró todavía un contenido residual en nitrilo de isoforona de 1 mg/l y un contenido en isoforona de 83 mg/l.
En las 6,5 horas se retiraron de la parte superior de la columna 340 ml de destilado. El análisis por GC mostró un contenido en isoforona de 14900 mg/l.

Balance:



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

Cantidad empleada de IPN: 4,875 l*1885 mg/l = 9189 mg de IPN; → 7682 mg de IP
Producto de salida en IP

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

70,8% de la cantidad de isoforona teóricamente posible pudieron detectarse analíticamente.

Ejemplo 3

Hidrólisis continua a pH 11

En el fondo de la columna de hidrólisis se introdujeron de forma continua 750 ml/h de agua residual procedente de una instalación del proceso con un contenido en nitrilo de isoforona de 1885 mg/l.
A través de una regulación del nivel del fondo se ajustó un tiempo de permanencia en el fondo de 1,5 horas, y el valor del pH en el fondo se ajustó a pH 11 mediante dosificación de NaOH al 20%.
La temperatura en el fondo de la columna ascendió a 102 ºC.
A lo largo de un espacio de tiempo de 6,0 horas se introdujeron de esta manera 4500 ml de agua residual del proceso a través de la columna de hidrólisis. El análisis por GC del producto del fondo que sale mostró todavía un contenido residual en nitrilo de isoforona de 620 mg/l y un contenido en isoforona de 53 mg/l.

Ejemplo 4

Hidrólisis continua a pH 9

En el fondo de la columna de hidrólisis se introdujeron de forma continua 750 ml/h de agua residual procedente de una instalación del proceso con un contenido en nitrilo de isoforona de 1885 mg/l.
A través de una regulación del nivel del fondo se ajustó un tiempo de permanencia en el fondo de 1,5 horas, y el valor del pH en el fondo se ajustó a pH 9 mediante dosificación de NaOH al 20%.
La temperatura en el fondo de la columna ascendió a 102 ºC.
A lo largo de un espacio de tiempo de 5,0 horas se introdujeron de esta manera 3750 ml de agua residual del proceso a través de la columna de hidrólisis. El análisis por GC del producto del fondo que sale mostró todavía un contenido residual en nitrilo de isoforona de 1284 mg/l y un contenido en isoforona de 15 mg/l.

Análisis por GC

Ajustes de GC	Agilent 6890N		
Software Chromeleon	EXTRELUT		
Columnas de separación	HP-5	Capilar de Sílice Condensada:	30 m; 0,25 mm DI; grosor de película 0,25 µm
Temperaturas	Inyector	250°C	
	Detector (FID)	250°C	
	Horno	80°C // 4 min // 7°C /min // 180°C //17 min	
Gas portador	Helio	Presión de la columna 17 psi	
	Salida dividida	16 ml/min	Lavado del septo 2,0 ml/min
Gases de combustión	35ml/min hidrógeno	300 ml/min aire	20m/min gas de reposición
Aparatos /	Columnas Extrelut NT1 Razón	Sol. estándar 3,0 mg de n-$C_{14}H_{30}$ en 6 ml de CCl_4 dil.	

Reactivos	Social Merck	
Preparación de la muestra	100 ml de muestra se ajustan a pH 2 con sol. de HCl (factor de dilución). La columna Extrelut NT1 se coloca en la balanza de análisis, se añade 1 ml de la muestra ajustada con ácido y se pesa. Dejar actuar durante 10 min y eluir con 6 ml de solución patrón. El material eluido se recoge en una probeta graduada de 10 ml, se lee la cantidad de material eluido y se inyectan 2 µL en la GC.	
Volumen de inyección	2,0 µl de sol. de muestra	
	Método patron interno	
Evaluación	Resultado = mg de C_{14}(=ml de material eluido x 0,5) x Ai x RRF x Factor Dil.x 10^6/(Peso neto en mg x Astd)	

Ejemplos para la oxidación

Ejemplo 5

Una mezcla de agua residual procedente de la producción de isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, caracterizada por una concentración de CSB de 3170 mg/l, se calentó a 40 ºC y se hizo reaccionar con una solución de hipoclorito de sodio a aprox. el 10%. El valor del pH en la mezcla al comienzo de la reacción ascendió a 12,9; la temperatura a 40 ºC. En el transcurso de aprox. 3 horas, el valor del pH disminuyó a 9,3 y, a continuación, se redujo con ácido sulfúrico a un valor del pH de 7,7. Después de otra hora de tiempo de reacción, la reacción se detuvo al destruir el resto remanente de hipoclorito de sodio con sulfito de sodio. La concentración de CSB medida después de la reacción, medida con un ensayo de la cubeta de Hach Lange se encontraba en este ensayo en 1240 mg/l, correspondiente a una tasa de eliminación de CSB de 60,8%. En un ensayo de degradación biológico estadístico subsiguiente para la simulación de una instalación biológica de purificación de aguas residuales, pudo determinarse una degradación de la CSB mejorada de 46% con respecto a 36% procedente de la mezcla de aguas residuales no tratada. En relación con el contenido de NH_4-N (amonio-nitrógeno), éste pudo reducirse en el marco del tratamiento oxidativo a una concentración de < 5 mg/l de NH4-N. Medido con el ensayo de la cubeta de Hach Lange.

Para incorporaciones de aguas residuales en aguas se han establecido por el legislador determinados valores límite para compuestos nitrogenados.
El objetivo para el valor límite para NH4N en el agua residual procedente de la instalación de clarificación asciende, de acuerdo con la invención, a menor que o igual a 10 mg/l. Medido con el ensayo de la cubeta de Hach Lange.
Durante la purificación biológica del agua residual se transforma entonces NH_4-N bajo la aportación de oxígeno, a través de NO2-N en NO3-N.

Ejemplo 6

Un agua residual procedente de la producción de nitrilo de isoforona, caracterizada por un contenido en CSB de 4900 mg/l, se calentó a aprox. 40 ºC y se hizo reaccionar con una solución de hipoclorito de sodio a aprox. el 10%. El valor del pH en la mezcla al comienzo de la reacción ascendió a 11,3; la temperatura a 40 ºC. Después de en cada caso una hora o bien dos horas de tiempo de reacción, se dosificó posteriormente solución de hipoclorito y el valor del pH se corrigió en caso necesario con NaOH en dirección a pH ~ 10. Después de un tiempo de reacción de aprox. 3 horas, el valor del pH se redujo a un valor del pH de 7,3 con ácido sulfúrico. En el transcurso de un tiempo de reacción de otra hora, el valor del pH disminuyó a aprox. 6,7. A continuación, se detuvo la reacción al destruir el resto remanente de hipoclorito de sodio con sulfito de sodio. La concentración de CSB medida después de la reacción, medida con un ensayo de la cubeta de Hach Lange, se encontraba en este ensayo en 1300 mg/l, correspondiente a una tasa de eliminación de CSB de 73%. En un ensayo de degradación biológico estadístico subsiguiente para la simulación de una instalación biológica de purificación de aguas residuales, pudo determinarse una degradación de la CSB mejorada de 50% con respecto a 14% procedente del agua residual no tratada. En relación con el contenido de NH_4-N, éste pudo reducirse en el marco del tratamiento oxidativo a una concentración de < 5 mg/l de NH4-N. Medido con el ensayo de la cubeta de Hach Lange.

Método de medición:

Ensayo de la cubeta de Hach Lange, medido conforme a las Normas ISO 6060-1989, DIN 38409-H41-H44.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales impurificadas procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona, mediante tratamiento de las aguas residuales procedentes de la preparación de nitrilo de isoforona a partir de la reacción de isoforona con ácido cianhídrico mediante oxidación con un agente oxidante elegido de peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno activado (activado mediante hierro, UV u ozono), caroato, solución de hipoclorito sódico o hipoclorito generada in situ mediante inyección de cloro, y dióxido de cloro.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que esta agua residual contiene isoforona, nitrilo de isoforona, isoforona diamina, ácido cianhídrico o sales del ácido cianhídrico.

3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo en un intervalo de pH entre pH 11 y pH 5.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo en un intervalo de pH entre pH 11 y pH 5 en una cascada de 3 reactores en los que se ajustan diferentes valor del pH.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la oxidación se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 10 y 50ºC.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agua residual se somete a continuación a un tratamiento biológico del agua residual.