

Int. Cl.<sup>a</sup> CO2F 1/04, 1/58

Int. Cl.<sup>a</sup> CO2C, CO7C

**CONCEDIDA**

28 JUL. 1976

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la Firma RUMCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DEL AGUA RESIDUAL QUE SE PRODUCE EN LA FABRICACION DE LOS PLASTIFICANTES DE ESTERES."

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los ésteres de los ácidos policarboxílicos aromáticos o alifáticos, tales como ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido azelaico, en conjunto con los alcohóles alifáticos como el 2-hexanol etílico, el iso-octanol, el isononanol o bien el decanol, son empleados en grandes cantidades para la plastificación de materias plásticas, en especial el cloruro de polivinilo:-

Tienen especial importancia los ésteres del ácido ftálico junto con 2-hexanol etílico (Dioctilftalato-DOP), isononilalcohol (Diisonilftalato-DINP), isodecilalcohol (Diisodecilftalato-DIDP) y alcohol butílico (Dibutilftalato-DBP).-

La reacción de las combinaciones de partida alcohol y ácido respectivamente anhídridos de ácido, puede ser acelerada por la adición de catalizadores ante todo de combinaciones activas en protones como el ácido sulfúrico, tan considerablemente -

**POOR  
QUALITY**

que es posible trabajar a condiciones de temperaturas conservantes. Además de la adición de catalizadores también es a menudo corriente eliminar del equilibrio el agua que se produce por la reacción, lo que se efectúa por medio de un agente de arrastre.-

20 Por el empleo de ácido sulfúrico como catalizador activo en protones se producen, por lo general, de los alcoholes de partida y por reacciones secundarias ácido alconilsulfúrico y, en cantidades muy pequeñas dialconilsulfatos. Los ésteres en bruto contienen, además de cantidades residuales restantes ácidos carboxílicos y alcoholes que no han sido reaccionados, así como ácidos sulfúricos y, por consiguiente, también ácido alconilsulfúrico.-

25 Por lo general, los ésteres en bruto son neutralizados - en primer lugar con sosa alcalina como el hidróxido sódico, la lejía de potasa o bien los carbonatos alcalinos, por ejemplo, en una solución acuosa de sosa. Las sales alcalinas que se producen de -- los ácidos orgánicos, incluidas las sales del ácido alconilsulfúrico, son solubles en agua y son separadas conjuntamente con la fase acuosa. Las sales sódicas de los ácidos alconilsulfúricos, de los ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos parcialmente esterificados son como ya es sabido surfactivas con correspondiente peso molecular del resto orgánico. Ejemplos para ello son semi-ésteres del ácido ftálico con mono-alcoholes que comprenden cuatro y más - átomos de carbono, y alconilsulfatos del alcohol octílico o bien - de alcoholes de mayor molecularidad.-

40 Debido a la actividad superficial de estas combinaciones están disueltas dentro de las aguas residuales de la producción de plastificantes de ésteres, además de dichas combinaciones mayores cantidades de combinaciones orgánicas que por lo general son difícilmente solubles, concretamente los propios ésteres y sus combinaciones de partida.-

45 El contenido de materias orgánicas en aguas residuales - está normalmente caracterizado por el oxígeno que hace falta para la transformación en  $CO_2$  y agua. Este valor de oxígeno es conocido por el nombre de "valor-CSB(NOQ)=Necesidades en oxígeno químico. Pa-

50 ra el agua residual procedente de la fabricación de plastifican-  
tes de ésteres no es raro encontrar valores "CSB(NOO) de 350 has-  
ta 400 gramos de oxígeno por litro de agua residual. Estas aguas,  
residuales, sin embargo, no pueden ser transformadas sin dificul-  
tades en las instalaciones de depuración biológica. Por la gene-  
55 ral, las mismas han de ser sometidas a determinados procesos de -  
depuración previa y deben ser diluidas por lo menos con grandes -  
cantidades de agua limpia.-

Además, las aguas residuales que se producen en la sín-  
tesis de los ésteres tienen también la indeseable característica  
60 de dificultar la separación de aceites contenidos en otros aguas  
residuales cuando las mismas son introducidos en conjuntos con és  
tas en los depósitos para la separación de aceites.-

Aparte de los inconvenientes de tipo económico por las  
pérdidas en productos de valor que se encuentran disueltos en las  
65 aguas residuales, se presentan por lo tanto también en medida pro-  
gresiva problemas relacionados con el medio ambiente.9

Existía, por consiguiente, el problema de depurar las -  
aguas residuales que se producen en el proceso de la fabricación  
de los plastificantes de ésteres al ser empleado el ácido sulfú-  
rico como catalizador, así como de recuperar las materias orgáni-  
cas que están disueltas en las mismas, a fin de hacerlas retornar  
70 al proceso sin las engorrosas operaciones de depuración y separa-  
ción.

De una manera sorprendente, este problema es soluciona-  
do por un procedimiento para la depuración de las aguas residuales  
75 que se producen en la fabricación de los plastificantes de ésteres  
por la esterificación de los ácidos carboxílicos polibásicos, ali-  
fáticos o bien aromáticos con los alcoholes alifáticos en la pre-  
sencia del ácido sulfúrico como catalizador, comprendiendo estas  
80 aguas residuales, aparte de las materias de partida y las materias  
finales, también ácidos alcohilsulfúricos y dialquilsulfatos, proce-  
dimiento éste que igualmente se ocupa de la recuperación de las-  
materias de partida y las materias finales, en que el agua resi-  
dual es calentada bajo la presión que en cada caso se presenta a

85 temperaturas superiores a 200°C, siendo separada la mezcla de reacción en su caso después de efectuar una acidificación por unos métodos mecánicos o bien térmicos. Esta transformación se lleva a efecto con preferencia a temperaturas entre 210 y 250°C.-

90 Según la temperatura aplicada, el tiempo de tratamiento oscila entre 15 minutos y cinco horas. A 220°C, la relación queda terminada por ejemplo después de aproximadamente dos horas.-

95 Aguas residuales procedentes de neutralizaciones con solución acuosa de sosa contienen por regla general reducidas cantidades residuales en carbonato sódico, aparte de acusar unas mayores cantidades de hidrocarbonato sódico. Por el procedimiento conforme el presente invento, no solamente es transformado el carbonato sódico, sino también en parte el hidrocarbonato sódico con el desprendimiento del CO<sub>2</sub>. Esta reacción se desarrolla, por lo tanto también en ausencia de sustancias químicas de reacción alcalina, -  
100 así por ejemplo, en presencia del hidrocarbonato sódico que es de una reacción neutra, y por consiguiente, ésta reacción se distingue de este modo de la saponificación de ésteres en presencia de bases fuertes.-

105 Por motivos técnicos del procedimiento puede ser ventajoso eliminar el desarrollo del CO<sub>2</sub> en la depuración de aquellas aguas residuales que contienen carbonato sódico para impedir, por ejemplo la formación de gases de escape o bien para evitar una excesiva subida de la presión en la reacción. En estos casos, el CO<sub>2</sub>, que se produce, puede ser ligado al hidrocarbonato sódico alcalino por la  
110 adición de una cantidad estequiométrica de lejía alcalina, como el hidróxido sódico o la lejía de potasa.-

A continuación se enfría la mezcla de reacción, con preferencia en la contra-corriente de agua residual no tratada. La fase orgánica es separada dentro de pocos minutos. Por cada metro cúbico de agua residual se obtienen hasta 150 kilos de productos orgánicos. Sorprendentemente es así que los plastificantes de ésteres que están disueltos en las aguas residuales, son apenas atacados.-  
115 En cambio, de los alquilsulfatos y de los semi-ésteres de los áci-

120 dos dicarboxílicos, los alcoholes son separados prácticamente de una forma cuantitativa, siendo segregados con la fase orgánica. Como productos secundarios se obtienen, en reducidas cantidades, olefinas que parcialmente ya se habían producida en la síntesis de los ésteres, encontrándose las mismas disueltas dentro del agua residual no tratada.-

125 Después de la separación de la fase orgánica, el agua residual contiene entre otras sustancias más todavía las sales de los ácidos carboxílicos, por ejemplo, la sal disódica del ácido ftálico. Por la adición de ácidos minerales, como por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, se pueden separar con facilidad los ácidos dicarboxílicos difícilmente solubles en agua. El ácido ftálico se segrega en su mayor parte ya a un valor pH de 3,0 hasta 3,5. A continuación, el mismo puede ser separado por los métodos ya conocidos como, por ejemplo, por la filtración, el centrifugado, la decantación, etc. etc.-

135 Sin tener en cuenta los ácidos dicarboxílicos, conforme al procedimiento de la presente invención se elimina del agua residual el 85% de las materias orgánicas. Se consigue una separación de más de 98% de las materias orgánicas si se efectúa la segregación arriba descrita de los ácidos carboxílicos con la siguiente filtración. Las materias orgánicas que todavía quedan dentro del agua, pueden ser separadas sin dificultades por destilación parcial.-

145 Las materias orgánicas recuperadas son casi exclusivamente materias de partida, productos intermedios y productos terminados de la producción de los plastificantes de ésteres, y pueden ser retornadas a la síntesis. Por el retorno de las materias recuperadas de las aguas residuales, la producción de los plastificantes de ésteres no sufre inconveniente alguno, dado que por ello no resulta menudada la calidad de los ésteres.-

150 Por regla general, la fabricación de los ésteres se realiza con una cantidad sobre-estequiométrica de alcohol. Por lo tanto, la separación del excedente de alcohol del éster producido

constituye una medida necesaria para los procesos de este tipo.-  
El alcohol que se ha separado es retornado a la esterificación di-  
155 rectamente o bien después de realizar una preparación como, por -  
ejemplo, la destilación. El alcohol recuperado por el tratamiento  
de las aguas residuales puede ser separado sin adoptar medidas es-  
peciales, a fin de ser transformado en las formas ya conocidas.--

160 Tampoco la separación de los productos secundarios como  
por ejemplo, las olefinas que en la producción de los ésteres se  
producen en unas reducidas cantidades, no es perturbada por la de-  
volución de las materias recuperadas de las aguas residuales.-

165 Por este motivo, el presente invento conduce aparte de  
una mejora en la calidad de las aguas residuales a una notable re-  
cuperación de los productos de valor y, por consiguiente, a una -  
mejora en el rendimiento con respecto a las materias de partida -  
empleadas en la producción de los ésteres.

170 La forma de realización del procedimiento así como los  
resultados que con el mismo pueden ser obtenidos, se pueden des-  
prender de los siguientes ejemplos:

Ejemplos

El agua residual no tratada tenía en promedio los si-  
guientes valores característicos:

175	Cantidad:	400 - 500 litros/hora
	Valor pH:	9,3
	Carbonato sódico:	37,6 grs./litro
	Hidrocarbonato sódico:	29,0 grs./litro
	Valor en necesidades de oxígeno químico (Valor "WOC"):	360 - 380 grs./litro.

180 Los ensayos descritos a continuación fueron realizados  
con éste agua residual. La composición del agua residual es repre-  
sentativa para los ésteres de ácido ftálico y otros ésteres de --  
los ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos.-

Ejemplo 1

185 En un autoclave de agitación de 5 litros de capacidad, fueron in-  
troducidos 3,3 litros de agua residual de la composición arriba -  
referida. A continuación, el autoclave fué calentado rápidamente

a la temperatura indicada en la siguiente tabla, siendo mantenida esta temperatura durante dos hasta cinco horas. Con el progreso -  
 190 del grado de transformación aumentada la presión dentro del auto-  
 clave. Por la adición de hidróxido sódico al 45% (véase la colum-  
 na 2 de la tabla) se podía reducir el aumento de la presión. Des-  
 pués de transcurrir el tiempo de reacción, la mezcla de reacción  
 195 fué enfriada hasta las temperatura de ambiente, reducida la pre-  
 sión y extraída la misma del autoclave. La fase orgánica superior  
 fué separada, pesada y sometida a un análisis de la cromatografía  
 de gases. La fase acuosa fué analizada en cuanto a impurezas res-  
 tantes (resultados, véase la tabla).-

T A B L A

200	Ensayo nº.	1	2	3	4	5
	Cantidad de agua residual (listros)	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
	Temperatura (°C)	210	210	210	200	220
	Duración (en horas)	5	5	5	5	2
	Presión máxima (atmósfera)	33	25	36	28	41
205	Agitación	no	si	si	si	si
	Adición de hidróxido sódico al 45% (grs./ensayo)	--	150	--	--	--
	Cantidad de productos orgánicos (en gramos)	355	362	364	204	360
210	<u>Composición del producto orgánico</u>					
	Hidrocarburos fermentos	4,7	4,8	4,3	5,3	4,6
	Olefina	33,7	27,8	29,6	25,6	31,0
	Alcohol	57,3	66,1	60,5	64,5	58,8
	Ester	3,9	1,0	5,4	4,2	5,4
215	Otras combinaciones orgánicas	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4
	<u>Datos característicos de la fase acuosa</u>					
	Valor pH	7,9	8,1	7,5	8,5	8,1
	Contenido en Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (grs./litro)	1,1	4,0	0,4	3,0	1,7
	Contenido en NaHCO <sub>3</sub> (grs./litro)	36,5	53,2	29,1	39,3	34,8
220	Valor "CSB" (=NOQ=Necesidades en oxígeno químico) (grs./litro)	63	51	52	99	52

La fase acuosa del ensayo 3 fué acidificada con ácido sulfúrico -  
 hasta llegar a un valor pH de 3,0. El ácido ftálico se segregó en  
 seguida de una forma cristalina. Después de la filtración, el agua

225 acusaba un valor "CSB"=NOQ (necesidades en oxígeno químico) de 6,0 grs. por litro. En otros ensayos hasta se encontraban en parte incluso valores de "NOQ" de 2,5 hasta 3,0 gramos por litro.-

Ejemplo 2

230 A 3,3 litros de las aguas residuales fueron añadidos 60 gramos de ácido sulfúrico concentrado, es decir, aquella cantidad que transforma el carbonato sódico, que se encuentra dentro del agua residual, en hidrocarbonato sódico. A continuación, esta solución fué tratada conforme al ejemplo 1 durante 3 horas a 220°C. El rendimiento en materias orgánicas era de 365 gramos. El producto orgánico era de la siguiente composición:

235	Hidrocarburo:	4,5%
	Olefina:	28,6%
	Alcohol:	61,9%
	Ester:	4,8%
240	Productos secundarios:	0,2%

Ejemplo 3

245 500 litros del agua residual de la composición arriba indicada fueron introducidos de una manera continua mediante bombeo en un reactor de presión de un metro cúbico de capacidad, el cual estaba lleno de cuerpos de relleno de acero fino. Anteriormente, el agua había sido calentada, bajo presión, hasta 230°C; dentro del reactor no se realizaba ningún calentamiento adicional.-

250 Después de finalizar la transformación, la mezcla de la reacción fué enfriada en contra-corriente con agua residual no tratada, para ser seguidamente enfriada con agua de refrigeración, siendo bajada la presión al nivel normal. Dentro de un separador de fases se efectuó a continuación la separación entre la fase orgánica y la fase acuosa, siendo retornada la fase orgánica al proceso de la esterificación. Se recuperaron 56,1 kilos/hora de productos orgánicos que tenían la siguiente composición:-

255	Hidrocarburo fermento:	4,3%
	Olefina:	29,5%
	Alcohol:	60,6%
	Ester :	5,5%
260	Productos secundarios no más especificados:	0,1%

REIVINDICACIONES

265 1ª.- Procedimiento para la depuración del agua residual que se produce en la fabricación de los plastificantes de ésteres; por la esterificación de ácidos carboxílicos polibásicos alifáticos o aromáticos con alcoholes alifáticos en presencia del ácido sulfúrico como catalizador, y contiene además de las materias de partida y las materias finales, ácidos alcoholsulfúricos y dialquilsulfatos, y para la recuperación de las materias de partida y de las materias

270 finales, caracterizado porque se calienta el agua residual a presión que se presenta en cada caso a temperaturas de más de 200°C, siendo separada la mezcla de reacción, eventualmente después de acidificación previa por métodos mecánicos o térmicos.-

275 2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento se efectúa a temperaturas que oscilan entre 210 y 250°C.-

280 3ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque en caso de que el agua residual tenga un elevado contenido en hidrocarbonato alcalino se añade una cantidad estequiométrica de hidróxido alcalino.-

285 4ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque después del tratamiento térmico del agua residual antes o bien después de efectuarse la separación de las materias orgánicas segregadas se acidifica la fase acuosa con ácidos minerales hasta un valor pH de 3 hasta 3,5 con el fin de separar los ácidos dicarboxílicos disueltos en el agua en forma de sales alcalinas.

5ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque las materias orgánicas recuperadas son retornadas a la producción de los ésteres:-

6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DEL AGUA RESIDUAL QUE SE PRODUCE EN LA FABRICACION DE LOS PLASTIFICANTES DE ESTERES."

Consta la presente memoria descriptiva de nueve hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid,

26 MAY 1973  
M. V. DE LA TORRE  
E.P.  
Emilio García Antequa