



PATENTE DE INVENCION

ES 45/618 A1
FECHA DE PRESENTACION
6 ABR. 1977

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 15 036.7	7.4.76	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA RETIRAR COMPUESTOS DE NITROGENO DE LAS AGUAS RESIDUALES.		
71 SOLICITANTE (S)		
ERDOLCHEMIE, Gesellschaft mit beschränkter Haftung.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Köln, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Karl-Heinz Ennenbach, Reinhard Schosch, Adolf Mayer.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a la eliminación de los compuestos de nitrógeno, por ejemplo, nitrilos y cianuros, de las aguas residuales, que se obtienen en las instalaciones para la producción de acrilonitrilo por oxidación en fase gaseosa de propileno y amoníaco con oxígeno.

Todos los procedimientos conocidos para la obtención de acrilonitrilo a partir de propileno, amoníaco y aire tienen en común que en los gases de reacción, además de acrilonitrilo, están contenidos, entre otros, cantidades considerables de acetonitrilo y ácido prúsico y que estos compuestos se han de extraer del gas de reacción en un sistema de elaboración compuesto de columnas de lavado y de destilación, separándose en acrilonitrilo y ácido prúsico, por una parte, y acetonitrilo, por otra parte, (véase publicación alemana DOS 1.920.083, patente US 3.442.771, patentes belgas 593.630, y 690.877, patente US 3.399.120).

En todos los casos se ha de extraer de este sistema de elaboración tanta agua como se ha formado en la parte de reacción, principalmente en la reacción de oxidación en el reactor. La cantidad de agua de reacción asciende aproximadamente a 2 toneladas por tonelada de acrilonitrilo producido. Este agua contiene, si se trabaja según el procedimiento descrito en la publicación alemana DOS 1.920.083 o patente belga 690.877, tantos compuestos orgánicos tóxicos o biológicamente no dissociables, que no se puede purificar sin tratamiento previo en una instalación de tratamiento de aguas residuales de trabajo biológico.

En una segunda etapa se puede liberar este agua residual mediante tratamiento con vapor en una columna de destilación tanto de los materiales tóxicos, de manera que después de la separación de los compuestos de alto punto de ebullición y

resinosos por evaporación se obtiene un agua residual biológicamente dissociable, (publicación alemana DOS 2.050.722).

5 El producto de salida de una instalación de tratamiento de aguas residuales de trabajo biológico, que trabaje con este agua, contiene, sin embargo, tantos compuestos de nitrógeno, inclusive amoníaco, que no en todos los países es posible descargar este producto de salida con el depósito principal, ya que las proporciones en peso entre el nitrógeno total y el carbono total a la salida de una instalación de tratamiento de
10 aguas residuales representa una magnitud crítica para el balance biológico del depósito principal. Este no debe exceder 1 : 20.

15 El procedimiento más razonable es eliminar los compuestos de nitrógeno de las aguas residuales de una instalación de acrilonitrilo antes de su introducción en la instalación de tratamiento de aguas residuales, de manera que a la salida se mantenga la proporción exigida entre nitrógeno total y carbono total.

20 Esta medida se puede realizar saponificando los compuestos de nitrógeno, que son, entre otros, amoníaco, cianuros, nitrilos, tales como acrilonitrilo y acetonitrilo, y dinitrilos, tales como dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maléico y dinitrilo de ácido succínico, mediante hidrólisis alcalina y retirar el amoníaco que se forma junto con el amoníaco ya existente, (véase Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum 3ª edición, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
25 1964, páginas 389 - 390).

30 La hidrólisis alcalina, sin embargo, no está exenta de problemas, ya que con reducidas cantidades de alcali sólo conduce parcialmente al éxito. Así, al emplear 0,5 % de NaOH hirviendo durante 2 horas bajo reflujo, se destruyen llanamente

el acrilonitrilo y acetonitrilo, mientras que el ácido prúsico no es atacado. El dinitrilo del ácido fumárico, del ácido maléico y del ácido succínico se eliminan sólo en parte (véase el ejemplo 2).

5 Un aditivo de cloro o hipoclorito para eliminar los compuestos de nitrógeno de las aguas residuales es por sí mismo prohibitivo, ya que los restos sin reaccionar conducen a una contaminación adicional del agua residual.

10 La adición de peróxido de hidrógeno y otros compuestos de peroxígeno al agua residual antes de su introducción en la instalación a la planta de tratamiento de las aguas residuales, tal y como se describe en las patentes francesas 1 560 450 y 1 564 915, si bien conduce a una eliminación del cianuro, esto, sin embargo, solamente cuando se agregan simultáneamente iones
15 metálicos, tales como iones de cobre-II, como catalizador, que, a su vez, representan impurificaciones, y que en la instalación para el tratamiento de las aguas residuales de trabajo biológico puede dar origen a considerables contaminaciones (véase Liebmann,
20 Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-biologie II, Verlag Oldenbourg, München 1960, páginas 353 - 356; 816 - 823).

25 Se ha descubierto ahora un procedimiento para eliminar los compuestos de nitrógeno de las aguas residuales, que se obtienen en las instalaciones para la producción de acrilonitrilo por oxidación en fase gaseosa de propileno y amoníaco con oxígeno, que se caracteriza porque el agua residual se trata con reducidas cantidades de hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno.

30 Como compuestos de nitrógeno, que se pueden eliminar según el presente procedimiento de las aguas residuales, que provienen de la fabricación del acrilonitrilo, son de mencionar: Cianuro y ácido prúsico, acetonitrilo, propionitrilo, butironi-

trilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, nitrilo del ácido cro-
tónico (cis y trans), cianuro alquílico, dinitrilo de ácido fumá-
rico, dinitrilo de ácido maléico, dinitrilo de ácido succínico,
cianhidrinas de formaldehído, acetaldehído, acroleína, acetona.

5 Además, todos los especialistas saben que, además, se pueden
presentar una serie de compuestos nitrogenosos hasta ahora no
identificados.

El procedimiento de la presente invención es muy espe-
cialmente adecuado para retirar los nitrilos y cianuros de tales
10 agua residuales. Por lo general se trata del agua residual, que
se emplea como agua de lavado en la parte de elaboración para
retirar los productos de reacción de la oxidación en fase gaseo-
sa de propileno y amoníaco del gas de reacción con objeto de
separar el acrilonitrilo y acetónitrilo. Muy especialmente se so-
15 mete al procedimiento de la presente invención el agua residual,
que se libera en una columna de destilación por tratamiento con
vapor de los compuestos que actúa como tóxicos en una instala-
ción de tratamiento de aguas residuales biológica. Por lo gene-
ral, se separan después de un tratamiento con vapor de éstos en
20 una columna de destilación por evaporación los compuestos de
alto punto de ebullición y resinosos. Para este tratamiento pre-
vio ha demostrado ser especialmente adecuada una columna con 7
a 20 fondos distribuidores.

Por ejemplo, el agua residual según el procedimiento
25 de la presente invención se trata con un 0,01 hasta 5 % en peso
de lejía sódica y 0,01 hasta 5 % en peso de peróxido, preferen-
temente con 0,05 hasta 0,5 % en peso de NaOH y 0,05 hasta 0,5 %
en peso de H_2O_2 . La lejía sódica y el peróxido de hidrógeno se
agregan como soluciones acuosas, en forma independiente o en
30 mezcla. El peróxido de hidrógeno se emplea como tal, es decir,

en soluciones comerciales de un 10 a 70 % en peso, pero también se pueden emplear soluciones más diluidas, por ejemplo, al 3 %.

En lugar del peróxido de hidrógeno libre se pueden emplear también compuestos, que desarrollen peróxido de hidrógeno bajo las condiciones de reacción, tales como peróxidos alcalinos o alcalinotérreos, compuestos de adición orgánicos o inorgánicos de peróxido de hidrógeno, tal como peróxido de úrea. Además, también han demostrado ser eficaces los compuestos que desarrollan oxígeno activo.

Entre éstos se encuentran los perboratos, percarbonatos y persulfatos.

La lejía sódica se puede emplear como solución acuosa con hasta un 50 % en peso. Aquí se emplean, por lo general, temperaturas desde unos 80 hasta unos 180°C, preferentemente 100 hasta 150°C. El procedimiento de la presente invención se puede realizar a presión normal o bajo sobrepresión. La zona de presión, que entra por lo general en consideración, es de 0 a 8 bar, preferentemente 0 a 4 bar. La duración de la acción del hidróxido sódico y del peróxido de hidrógeno sobre el agua residual se puede regular mediante simple ensayo analítico, al mismo tiempo que se eliminan los compuestos de nitrógeno. Por lo general se emplean tiempos de tratamiento entre 6 segundos y 90 minutos, preferentemente 1 a 30 minutos. El tratamiento de NaOH/H₂O₂ se puede realizar, en caso dado, a continuación de una destilación de eliminación o una destilación flash para la eliminación del amoníaco formado. La eliminación del amoníaco se puede, naturalmente, realizar también ajustando la proporción de equilibrio deseada entre el nitrógeno total y carbono total, tal como, por ejemplo, 1 : 20.

Era sorprendente e imprevisible que para la destruc-

ción de los compuestos de nitrógeno simplemente sea necesaria la adición de reducidas cantidades de lejía sódica y peróxido de hidrógeno, y que se pueda prescindir del empleo de catalizadores, de presiones y temperaturas más elevadas, así como de mayores concentraciones de lejía sódica.

Una ventaja técnica y económica especial del procedimiento de la presente invención consiste en que el agua residual, que ya se ha obtenido a temperaturas de 125 - 135°C y bajo presiones de 1,3 - 2,2 bar, después de la adición de solución de hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno, sólo necesite ser alimentada a través de un depósito de residencia correspondiente, antes de que en un dispositivo eliminador adecuado sea liberada del amoníaco.

Bajo ciertas circunstancias se puede prescindir de la eliminación del amoníaco, si bien mediante mezcla con otras aguas residuales pobres en nitrógeno también se puede ajustar la proporción entre nitrógeno y carbono deseado, o no se imponen condiciones con respecto a la concentración de nitrógeno. La ventaja consiste en que mediante el tratamiento se reduce el contenido en cianuro a valores < 1 ppm, lo que, después de pasar la etapa de purificación biológica conduce a contenidos en cianuro, que se encuentran por debajo de 0,1 ppm.

El procedimiento de la presente invención se realiza, por lo general, como sigue:

Al agua residual que se obtiene en una instalación de acrilonitrilo a 100 - 150°C se le agrega, con ayuda de un dispositivo dosificador, tanta solución acuosa de lejía sódica y solución de peróxido de hidrógeno, de manera que se alcance la concentración deseada. Si la temperatura del agua obtenida no fuese suficiente, se habrá de elevar la temperatura del agua

por ejemplo, con ayuda de un intercambiador de calor, antes o directamente después de la adición de la lejía sódica y del peróxido de hidrógeno. El agua residual fluye entonces a través de un recipiente, cuyo tamaño se ha dimensionado, de manera que se alcance el tiempo de residencia deseado. Después de abandonar el depósito de residencia se destensa el agua en una columna adecuada, debiéndose, según la temperatura de entrada, calentar adicionalmente esta columna, por ejemplo, con un evaporador de circuito. El agua conteniendo amoníaco se extrae por la parte superior y se recicla a la instalación de acrilonitrilo, y esto en una cantidad, de manera que el agua residual, que abandona la columna por su pie y que pasa a través de un refrigerador, contenga tantos compuestos de nitrógeno, tal y como se exige para su entrada en la instalación de tratamiento de agua residual biológica, o también directamente al depósito previo.

Como las limitaciones del contenido de compuestos de nitrógeno en el agua residual son distintas según el lugar, el procedimiento se ha de adaptar solamente a las condiciones locales. Es evidente que en los casos donde esto sea posible, se puede prescindir de una evaporación de destensión.

Ejemplo 1

Se emplea un agua residual de una instalación de acrilonitrilo, que ha sido liberada de las sustancias tóxicas y de los compuestos de alto punto de ebullición y resinosos; ésta tenía la siguiente composición:

pH	10,1
Cianuro	78 ppm
Acrilonitrilo	20 ppm
Acetonitrilo	2 ppm

	Acetona	2 ppm
	Dinitrilo del ácido succínico	108 ppm
	Componentes desconocidos	1.600 ppm
	NH ₃	610 ppm
5	CSB	1.200 mg/l

Después de agregar 0,1 % en peso de lejía sódica y 0,1 % en peso de H₂O₂ se trató durante 30 minutos a 110°C y 1,3 bar. A continuación se separaron por destilación aprovechando la energía del sobrecalentamiento aproximadamente un 3 % en peso.

El agua tenía entonces la siguiente composición:

	pH	11,6
	Cianuro	0,3 ppm
	Acrilonitrilo	1 ppm
15	Acetonitrilo	1 ppm
	Dinitrilo de ácido succínico	1 ppm
	Componentes desconocidos	53 ppm
	NH ₃	40 ppm
	CSB	1.200 mg/l

20 Ejemplo 2

Se emplea un agua residual de una instalación de acrilonitrilo, que se ha liberado de las sustancias tóxicas y de los compuestos de alto punto de ebullición y resinosos; ésta tenía la siguiente composición:

25	pH	9,8
	Cianuro	197 ppm
	Acrilonitrilo	18 ppm
	Acetonitrilo	2 ppm

	Acetona	2 ppm
	Dinitrilo de ácido succínico	168 ppm
	Componentes desconocidos	1.700 ppm
	NH ₃	510 ppm
5	CSB	1.500 mg/l

Después de agregar 0,05 % en peso de lejía sódica y 0,05 % en peso de H₂O₂, se trató durante 40 minutos a 102°C y 1,1 bar.

10 A continuación se separaron por destilación aproximadamente un 3 % en peso aprovechando la energía del sobrecalentamiento.

El agua tenía entonces la siguiente composición:

	Ph	10,6
	Cianuro	0,7 ppm
15	Acrilonitrilo	-
	Acetonitrilo	-
	Acetona	-
	Dinitrilo de ácido succínico	-
	Componentes desconocidos	40 ppm
20	NH ₃	60 ppm
	CSB	1.400 mg/l

Ejemplo 3

25 Se emplea un agua residual de una instalación de acrilonitrilo, que se había liberado de las sustancias tóxicas y de los compuestos de alto punto de ebullición y resinosos; tenía la siguiente composición:

	pH	10,2
	Cianuro	73 ppm

	Acrilonitrilo	27 ppm
	Acetonitrilo	4 ppm
	Acetona	4 ppm
	Dinitrilo de ácido succínico	94 ppm
5	Componentes desconocidos	2.300 ppm
	NH ₃	500 ppm
	CSB	1.400 mg/l

10 Después de agregar 0,5 % en peso de lejía sódica y 0,3 % en peso de H₂O₂, se trató durante 3 minutos a 138°C y 4 bar.

El agua tenía entonces la siguiente composición:

	pH	12,9
	Cianuro	0,6 ppm
	Acrilonitrilo	-
15	Acetonitrilo	2 ppm
	Acetona	-
	Dinitrilo de ácido succínico	4 ppm
	Componentes desconocidos	89 ppm
	NH ₃	800 ppm
20	CSB	1.400 mg/l

Ejemplo 4 (como comparación)

25 Después de agregar 0,5 % en peso de lejía sódica al agua residual de la composición del ejemplo 1, se hirvió durante 2 horas bajo reflujo. Después se separaron por destilación aproximadamente un 3 % en peso.

El agua tenía entonces la siguiente composición:

	pH	13,0
	Cianuro	69 ppm

	Acrilonitrilo	1 ppm
	Acetonitrilo	1 ppm
	Dinitrilo de ácido succínico	83 ppm
	Componentes desconocidos	583 ppm
5	NH ₃	58 ppm
	CSB	1.200 ppm

Ejemplo 5 (como comparación)

Después de agregar 0,3 % en peso de H₂O₂ al agua residual de la composición indicada en el ejemplo 1, se trató el agua residual durante 30 minutos a 7 bar y 170°C. Después se separó por destilación aproximadamente un 3 % en peso.

El agua tenía entonces la siguiente composición:

	pH	9,4
	Cianuro	11 ppm
15	Acrilonitrilo	5 ppm
	Acetonitrilo	1 ppm
	Dinitrilo de ácido succínico	37 ppm
	Componentes desconocidos	386 ppm
	NH ₃	43 ppm
20	CSB	1.150 ppm

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para retirar compuestos de nitrógeno de las aguas residuales, que se obtiene en instalaciones para la producción de acrilonitrilo por oxidación en fase gaseosa de propileno y amoníaco con oxígeno, caracterizado porque el agua residual se trata con reducidas cantidades de hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al agua residual se le agregan 0,01 hasta 5 % en peso de lejía sódica y 0,01 hasta 5 % en peso de peróxido de hidrógeno.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento del agua residual se efectúa a temperaturas de 80 a 180°C.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento del agua residual se efectúa a presiones de 0 hasta 8 bar.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el tratamiento del agua residual se efectúa durante 0,1 hasta 90 minutos.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el tratamiento del agua residual se efectúa para retirar los nitrilos y cianuros contenidos en ella.

25 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el amoníaco formado durante el tratamiento del agua residual se retira en forma en sí conocida durante o después del tratamiento.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trata el agua residual, que se emplea

como agua de lavado en la parte de elaboración para la eliminación de los productos de reacción de la oxidación de fase gaseosa de propileno y amoníaco del gas de reacción con objeto de separar el acrilonitrilo y acetonitrilo.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se trata el agua residual, que en una columna de destilación ha sido liberada mediante tratamiento con vapor de los compuestos de efecto tóxico en una instalación de tratamiento de agua residual biológica.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque después del tratamiento con vapor se separan en una columna de destilación los compuestos de alto punto de ebullición y resinosos.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque como columna de destilación se emplea una columna con 7 a 20 fondos de distribución.

12.- Procedimiento para retirar compuestos de nitrógeno de las aguas residuales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 ABR. 1977

ERDOLCHEMIE, Gesellschaft mit
beschränkter Haftung.

JOSE MIGUEL GÓMEZ CEBO Y POMBO
c. p. Fierro y A. García Bravo

