

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 105**

51 Int. Cl.:

C02F 1/72	(2006.01) C02F 11/08	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01) C02F 101/30	(2006.01)
B01J 37/10	(2006.01) C02F 101/36	(2006.01)
B01J 37/18	(2006.01) C02F 103/36	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01)	
B01J 23/72	(2006.01)	
B01J 37/02	(2006.01)	
B01J 35/00	(2006.01)	
B01J 35/08	(2006.01)	
C02F 1/74	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2017** **PCT/EP2017/062411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.11.2017** **WO17202843**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2017** **E 17725579 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021** **EP 3464195**

54 Título: **Proceso para el tratamiento de aguas residuales**

30 Prioridad:

25.05.2016 IN 201641017964

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2021

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**VAN MOURIK, ARIAN;
VERMA, NISHITH y
BASAK, KAUSHIK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 859 105 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

Proceso para el tratamiento de aguas residuales

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento de aguas residuales de procesos industriales que contienen al menos hidrocarburos y sales, y más concretamente de aguas residuales procedentes de un proceso industrial para la producción de óxido de propileno.

10

Antecedentes de la invención

El tratamiento o la purificación de aguas residuales procedentes de procesos industriales y que contienen al menos hidrocarburos y sales (orgánicas y/o inorgánicas) normalmente es un procedimiento relativamente caro. La legislación medioambiental actual impone exigencias estrictas a la purificación de las corrientes de aguas residuales de los procesos industriales, particularmente cuando las aguas residuales purificadas se van a liberar al medio ambiente. Por consiguiente, la elección de un método de purificación para aguas residuales industriales está sujeta a consideraciones prácticas, medioambientales y económicas.

15

20

Los procesos para la producción de óxido de propileno (PO) dan lugar a corrientes de aguas residuales que plantean desafíos particulares con respecto a la purificación. El óxido de propileno se puede producir por oxidación directa de propileno con aire u oxígeno. Como tal oxidación directa tiende a proporcionar bajos rendimientos de PO, el PO se produce de forma común con la ayuda de un mediador químico.

25

Un proceso industrial para la producción de óxido de propileno en donde se produce una cantidad relativamente grande de aguas residuales es el proceso de producción de monómero de estireno/óxido de propileno (SM/PO). En general, los procesos de SM/PO involucran las etapas de:

30

(i) hacer reaccionar etilbenceno con oxígeno o aire para formar hidroperóxido de etilbenceno, (ii) hacer reaccionar el hidroperóxido de etilbenceno que se obtiene por tanto con propeno en presencia de un catalizador de epoxidación para producir óxido de propileno y 1-fenil etanol, y (iii) convertir el 1-fenil etanol en estireno por deshidratación mediante el uso de un catalizador de deshidratación adecuado. En la última etapa, se produce agua. Además de esta agua de reacción, se producen subproductos orgánicos tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, fenoles y ácidos orgánicos. Los subproductos se separan de los productos principales con la ayuda de agua limpia y los ácidos orgánicos se neutralizan mediante el uso de una solución acuosa básica, tal como una solución acuosa de (bi)carbonato de sodio y/o hidróxido de sodio. Además, se introduce agua adicional con el aire en la etapa (i) y como vapor en la etapa (iii) del proceso anterior.

35

40

El agua residual de una planta de producción de SM/PO contiene típicamente un total de 1,0 a 3,5 % en peso de compuestos orgánicos no salinos y de 3,0 a 6,0 % en peso de sales orgánicas. Además puede contener hasta 2,0 % en peso de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio y/o trazas de hidróxido de sodio, dependiendo de la solución básica que se usa en la neutralización de ácidos orgánicos.

45

La salida de aguas residuales de una planta SM/PO puede ser de decenas de miles de kg por hora y no se puede verter sin un tratamiento de purificación adicional. Sin embargo, como ya se ha indicado anteriormente, la elección de un tratamiento de purificación adecuado está limitada debido a consideraciones prácticas, medioambientales y económicas.

50

Otro hidroperóxido de fenilo que puede usarse en la producción de óxido de propileno es el hidroperóxido de cumeno (2-hidroperoxipropan-2-ilbenceno), que se obtiene típicamente haciendo reaccionar cumeno ((1-metiletil) benceno)) con oxígeno o aire. El hidroperóxido de cumeno se hace reaccionar con propileno en presencia de un catalizador de epoxidación para producir PO y alcohol cumílico (2-fenilpropan-2-ol). El alcohol cumílico, también denominado como dimetilfenilcarbinol (DMPC), se convierte típicamente en cumeno con la ayuda de un catalizador heterogéneo e hidrógeno, mediante hidrogenólisis. Luego el cumeno se puede reusar en el proceso.

55

60

Las aguas residuales que se originan en tales procesos pueden comprender compuestos que contienen oxígeno que tienen grupos hidroxilo fenólicos o grupos carbonilo. Los contaminantes típicos pueden incluir cetonas tales como acetona, etilmetilcetona y dietilcetona, aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, éteres, alcoholes aromáticos y no aromáticos tales como fenoles y metanol, compuestos clorados tales como dicloropropano y sales orgánicas de sodio tales como acetato de sodio, formiato de sodio, benzoato de sodio, propionato de sodio y oxalato de sodio.

65

La purificación de las corrientes de aguas residuales que se originan en la producción de óxido de propileno presentan desafíos particulares, ya que estas corrientes suelen tener mayores demandas de oxígeno químico (DQO) que las corrientes de aguas residuales que se originan en otros procesos químicos. Por ejemplo, los valores de DQO iniciales típicos para las corrientes de aguas residuales que se originan en la producción de óxido de propileno están

en el intervalo de 80 000 a 125 000 mg/L. Por lo tanto, los métodos de purificación para tales corrientes de aguas residuales deben ser capaces de reducir la DQO en cantidades significativas en términos absolutos así como también porcentuales.

- 5 El método de purificación típico empleado en los procesos industriales para la purificación de corrientes de aguas residuales que se originan en la producción de óxido de propileno comprende una oxidación en fase líquida con aire u oxígeno a altas temperaturas y presiones (el llamado proceso de oxidación por aire húmedo (WAO)).

10 La oxidación por aire húmedo es una tecnología bien conocida para el tratamiento de corrientes de proceso y fue desarrollada por primera vez en la década de 1930 por FJ Zimmermann. Esta tecnología usa la oxidación en fase acuosa de las corrientes de proceso por gas que contiene oxígeno a temperaturas y presiones elevadas con el fin de oxidar los contaminantes inorgánicos y convertir los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y compuestos orgánicos biodegradables de cadena corta.

15 La oxidación por aire húmedo se lleva a cabo típicamente para la purificación de corrientes de aguas residuales que se originan en la producción de óxido de propileno mediante el uso de temperaturas superiores a 300 °C y presiones superiores a 150 bar (15 MPa). La oxidación por aire húmedo generalmente produce una eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) del 60-70 % de dichas corrientes de aguas residuales.

20 Sin embargo, como el efluente de dichos procesos de oxidación por aire húmedo todavía tiene una DQO significativa (30-40 % de la DQO original), los procesos industriales para la purificación de corrientes de aguas residuales que se originan en la producción de óxido de propileno a menudo requieren etapas de procesamiento de aguas abajo adicionales.

25 Por ejemplo, dichos procesos pueden emplear un proceso de dos etapas, en donde la primera etapa comprende una oxidación en fase líquida con aire u oxígeno a altas temperaturas y presiones (el llamado proceso de oxidación por aire húmedo (WAO)) y la segunda etapa comprende un tratamiento bioquímico.

30 En algunos procesos de purificación, puede haber etapas opcionales adicionales tales como tratamientos con carbón activado antes del tratamiento bioquímico. Por ejemplo, el documento US 4,066,538 A describe un proceso para tratar aguas residuales que tienen una demanda química de oxígeno (DQO) relativamente alta causada por material orgánico que es predominantemente soluble en agua. Dicho proceso comprende un tratamiento con carbón activado, seguido de una operación de tratamiento bioquímico.

35 Repsol ha presentado (CHISA 2002, Praga, República Checa, 25-29 de agosto de 2002) un proceso para el tratamiento de aguas residuales industriales de óxido de propileno/monómero de estireno, en donde el efluente de la oxidación por aire húmedo se trata en un tratamiento de carbón activado en dos etapas en el que una mezcla homogénea de carbón activado en polvo y sólidos biológicos tratan las aguas residuales de forma sinérgica. Se indicó que el tratamiento de oxidación por aire húmedo se llevó a cabo a 295 °C, 95 bar (9,5 MPa) durante 1,5 horas
40 mediante el uso de oxígeno gaseoso comprimido como oxidante para efectuar una reducción nominal de DQO del 61 %. Se dice que el proceso combinado de oxidación por aire húmedo, seguido del tratamiento con carbón activado y el tratamiento biológico descrito por Repsol, ha logrado una reducción global de la DQO del 98,9 %.

45 Sin embargo, los procesos de múltiples etapas que comprenden la oxidación por aire húmedo y los tratamientos bioquímicos tienen un alto costo y otras desventajas que incluyen problemas de confiabilidad del equipo, de corrosión, de ensuciamiento y de tiempo de inactividad debido a las condiciones operativas extremas que se deben emplear durante la oxidación por aire húmedo y pueden producir otras corrientes de desechos como carbón activado gastado. Por consiguiente, a lo largo de los años, se han descrito varios métodos alternativos para la purificación de corrientes de aguas residuales que se originan en procesos para la producción de óxido de propileno.

50 El proceso de purificación que se describe en el documento GB 2,262,052 A implica concentración por congelación combinada con eliminación de sales, de manera que el agua residual se separa en un producto residual concentrado al menos dos veces, cristales de sal y un producto de agua sustancialmente puro. Sin embargo, la economía de un proceso de concentración por congelación no es satisfactoria y la inversión de capital requerida para un proceso de
55 concentración por congelación en la actualidad todavía representa al menos el 10 % de la inversión de capital total necesaria para una planta SM/PO.

60 El documento WO 99/67003 A1 describe un proceso para el tratamiento de corrientes de aguas residuales que contienen al menos hidrocarburos y sales para producir un producto de agua limpia, un producto de salmuera concentrada y un producto rico en hidrocarburos, cuyo proceso comprende las etapas de:

(a) alimentar la alimentación de agua residual en una primera columna de destilación en una etapa en el intervalo de $0,05 \cdot n$ a $0,15 \cdot n$ desde la parte superior, en donde n representa el número total de etapas teóricas de la primera columna de destilación y tiene un valor en el intervalo de 20 a 40;

65

(b) extraer una corriente de vapor en una etapa en el intervalo de $0,55 \cdot n$ a $0,75 \cdot n$ desde la parte superior y alimentar esta corriente de vapor en la parte inferior de una segunda columna de destilación que tiene m etapas teóricas, que m tiene un valor en el intervalo de 3 a 10;

(c) extraer el producto de agua limpia como la fracción superior de la segunda columna de destilación y extraer una corriente inferior de la segunda columna de destilación, que se retroalimenta a la primera columna de destilación por debajo de la extracción de la corriente de vapor en la etapa(b) en una etapa en el intervalo de $0,60 \cdot n$ a $0,85 \cdot n$ desde arriba;

(d) extraer el producto de salmuera concentrada como la fracción inferior de la primera columna de destilación; y

(e) extraer la corriente de hidrocarburos como la fracción superior de la primera columna de destilación. Se dice que el proceso del documento WO 99/67003 A1 requiere una inversión de capital menor del 10-50 % que para los procesos de concentración por congelación como se describe en el documento GB 2,262,052 A, mientras que también se logra una buena purificación.

El documento US 5,993,673 A describe un proceso para purificar una corriente de purga acuosa a partir de la producción de óxido de propileno/monómero de estireno que contiene ácidos orgánicos, materiales peroxídicos y etilbenceno, que comprende el contacto de la corriente de purga con un catalizador sólido particulado compuesto de alúmina promovida con hierro en condiciones efectivas para descomponer los materiales peroxídicos, y recuperar la corriente que se trata con un contenido reducido de peróxido. Después de eso, la corriente tratada del documento US 5,993,673 A se puede separar del etilbenceno y luego se biotrata eficazmente.

El documento WO 01/00534 A1 describe un proceso mejorado para el tratamiento de una alimentación de aguas residuales que contiene contaminantes orgánicos, cuyo proceso comprende como etapa (a), el proceso de concentración por congelación como se describe en el documento GB 2,262,052 A, seguido de (b) someter la corriente de agua resultante a un tratamiento de ósmosis inversa produciendo así una corriente de agua purificada como permeado y una corriente de agua relativamente contaminada como retenida. Sin embargo, tal método puede presentar dificultades potenciales en relación con la manipulación de sólidos ya que el equipo rotatorio puede ser sensible al ensuciamiento.

El documento WO 01/32561 A1 describe un proceso industrial para producir óxido de propileno, cuyo proceso comprende las etapas de:

(a) someter el agua residual a un tratamiento de evaporación de efectos múltiples que da como resultado una fracción superior vaporosa y una fracción inferior líquida que contiene los contaminantes no volátiles; y

(b) condensar al menos una parte de la fracción superior vaporosa en una corriente líquida que se somete a un tratamiento de separación que da como resultado una corriente superior que contiene material orgánico residual volátil y agua purificada como corriente líquida inferior.

El agua purificada obtenida por el proceso del documento WO 01/32561 A1 es lo suficientemente pura para ser reusada en un proceso industrial como, por ejemplo, agua de refrigeración, pero también puede ser sometida a un biotratamiento posterior dando como resultado una corriente de agua pura, que puede ser suficientemente pura para su vertimiento en aguas superficiales.

Sin embargo, el proceso del documento WO 01/32561 A1 requiere la evaporación de una fracción de agua muy alta, lo que hace necesario el alto consumo de energía y el uso de columnas de destilación de gran capacidad.

El documento WO 2006/104222 A1 describe un método para tratar un agua residual que contiene un compuesto que contiene oxígeno que tiene un grupo hidroxilo fenólico o un grupo carbonilo, que incluye una etapa de añadir un agente alcalino al agua residual que contiene el compuesto que contiene oxígeno que tiene un grupo hidroxilo fenólico o un grupo carbonilo para controlar el pH del agua residual a 10 o más; y una etapa de separación de una descarga en la que el compuesto que contiene oxígeno que tiene un grupo hidroxilo fenólico o un grupo carbonilo se concentra mediante destilación del agua residual a la que se ha añadido el agente alcalino.

El documento WO 2009/138530 A proporciona un método para la revaluación de corrientes residuales acuosas generadas en procesos de coproducción de óxido de propileno y estireno, en donde dicho método comprende la acidificación de la corriente residual acuosa con un ácido inorgánico a un pH de menos de 4,5, la separación de la dos fases resultantes a una temperatura superior a 40 °C; lavado de la fase orgánica producida en la etapa anterior con una solución acuosa de exceso de ácido y separación de las dos fases que resultan.

Sin embargo, el método que se describe en el documento WO 2009/138530 A presenta una serie de dificultades, que incluyen posibles problemas de corrosión, manipulación y consumo de ácido, gestión de los orgánicos disueltos en la fase acuosa y posible formación de ésteres con alcoholes orgánicos. El documento US2001 / 0022290 A1 describe un proceso para tratar aguas residuales industriales de procesos industriales mediante el uso de un tratamiento de oxidación por aire húmedo en presencia de un catalizador pero no se refiere específicamente a las aguas residuales de la producción de óxido de propileno. El uso de oxidación por aire húmedo para el tratamiento de aguas residuales industriales de óxido de propileno ha sido descrito en la ausencia de cualquier catalizador por J. Pedrerol Gallego, S. Ruiz López y CB Maugans ("The Use of Wet Oxidation and PACT for the Treatment of

Propylene Oxide/Styrene Monomer (PO/SM) Industrial Wastewaters at the Repsol PO/SM Plant in Tarragona, España"; Informe Técnico USFilter númº429, presentado en CHISA, 25-29 de agosto de 2002).

A pesar de la cantidad de investigación que se ha dedicado a la purificación de corrientes de aguas residuales que se originan en los procesos para producir óxido de propileno, todavía existe la necesidad de desarrollar tratamientos de purificación de aguas residuales más simples y rentables que no sufran de problemas de confiabilidad del equipo y que produzcan corrientes de agua limpia que cumplan con todos los requisitos de vertimiento al medio ambiente.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, en la presente invención se ha encontrado un catalizador específico para su uso en procesos de oxidación húmeda que permite purificar las corrientes de aguas residuales procedentes de procesos para la producción de óxido de propileno bajo condiciones más suaves y con una reducción de la DQO, tanto en términos absolutos como porcentuales.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para tratar aguas residuales de un proceso industrial para producir óxido de propileno, cuyo proceso comprende someter las aguas residuales a un tratamiento catalítico de oxidación húmeda en la presencia de un catalizador que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas, en donde el tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C y una presión en el intervalo de 2 a 15 MPa, en donde las nanopartículas metálicas se incorporan dentro de las perlas, y en donde el catalizador se ha preparado mediante un método que comprende:

- (i) preparar una mezcla de uno o más monómeros de alcohol aromático y/o monómeros no aromáticos, solvente, catalizador de polimerización, agente reticulante, agente estabilizador de suspensión y una o más sales metálicas, bajo condiciones suficientes para producir perlas poliméricas dopadas con uno o más metales o sales de los mismos; y
- (ii) carbonizar, activar y luego reducir las perlas poliméricas producidas en la etapa (i) para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de ejemplo de una modalidad de un método para formar perlas de carbono dopadas con nanopartículas metálicas para su uso como catalizador en el proceso de la presente invención.

La Figura 2 es un diagrama que muestra el proceso de purificación de aguas residuales de la presente invención. La Figura 3 demuestra los resultados ventajosos obtenidos mediante el empleo del proceso de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El agua residual a tratar en la presente invención se deriva de cualquier proceso para la producción de óxido de propileno. Sin embargo, en una modalidad preferida de la presente invención, el agua residual se origina de un proceso para coproducir óxido de propileno y estireno. Hasta ahora, estas corrientes de aguas residuales han sido muy difíciles de tratar debido a sus muy altas DQO.

Como se describe anteriormente en la presente descripción, los procesos de oxidación húmeda son conocidos en la técnica y comprenden la oxidación de componentes solubles o suspendidos en un ambiente acuoso mediante el uso de oxígeno como agente oxidante. Cuando se usa aire como fuente de oxígeno, el proceso se denomina como proceso de oxidación por aire húmedo (WAO). Tales reacciones de oxidación ocurren típicamente a temperaturas en el intervalo de 150 a 320 °C, y a presiones en el intervalo de 1 a 22 MPa (150 a 3200 psi).

Los sistemas de oxidación por aire húmedo suelen emplear equipos rotativos para elevar la corriente de alimentación y el aire (u oxígeno) a la presión de funcionamiento requerida. Los intercambiadores de calor se emplean habitualmente para recuperar energía del efluente del reactor y usarla para precalentar la mezcla de alimentación/aire que ingresa al reactor. Después de la puesta en marcha, dado que las reacciones de oxidación son exotérmicas, se puede liberar suficiente energía en el reactor para permitir que el sistema de oxidación húmeda funcione sin ningún aporte de calor adicional.

Como se describe anteriormente en la presente descripción, los procesos de oxidación húmeda no catalíticos para purificar el agua residual de los procesos de producción de óxido de propileno no solo son de alto costo, sino que también sufren de otras desventajas que incluyen problemas de confiabilidad del equipo, de corrosión, de ensuciamiento y de tiempo de inactividad debido a las condiciones operativas extremas que se deben emplear.

Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que el proceso catalítico de oxidación húmeda de la presente invención puede realizarse ventajosamente bajo condiciones operativas menos extremas, incluso para corrientes de aguas residuales que tienen DQO iniciales muy altas.

El proceso de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C y una presión en el intervalo de 2 a 15 MPa. Preferentemente, el proceso de la presente invención puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 150 a 280 °C, con mayor preferencia en el intervalo de 180 a 240 °C y una presión en el intervalo de 3 a 12 MPa, con mayor preferencia en el intervalo de 4 a 10 MPa.

Como se usa en la presente descripción, el término "perla" se puede referir a una partícula o nanopartícula. El tamaño de una partícula o nanopartícula es como se describe en la presente descripción o como lo dicte el contexto.

El catalizador empleado en el proceso de la presente invención comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas. Es decir, los catalizadores para uso en el proceso de la presente invención comprenden uno o más metales incorporados dentro de perlas poliméricas. El o más metales se pueden, por ejemplo, incorporar en las perlas durante una etapa de polimerización.

Preferentemente, el metal que contiene se selecciona de uno o más de aluminio, hierro, níquel, cobre, plata, cobalto, molibdeno, oro y platino. Con mayor preferencia, el metal se selecciona de uno o más de hierro, níquel, cobre y cobalto. Con la máxima preferencia, el metal se selecciona de uno o más de níquel, cobre y cobalto. El cobre es un metal particularmente preferido en el catalizador.

En algunas modalidades, se puede incorporar convenientemente a las perlas una combinación de metales o sales de los mismos. Los ejemplos de combinaciones preferidas incluyen, pero no se limitan a, hierro y cobre, cobre y níquel y níquel e hierro.

Los ejemplos de sales metálicas que se pueden incorporar en perlas poliméricas que incluyen, pero no se limitan a, nitrato de aluminio, cloruro férrico, nitrato de níquel, cloruro cúprico, nitrato de plata, nitrato de cobalto, nitrato de molibdeno, cloruro de oro, cloruro de platino o cualquiera de sus combinaciones.

El catalizador para usar en el proceso de la presente invención se puede preparar generalmente de acuerdo con métodos de polimerización en suspensión conocidos en la técnica. Por ejemplo, A. Sharma y otros, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 3591-3601, R. Saraswat y otros, Chem. Eng. J. 197(2012) 250-260, documento US 2013/0319946 A1, P. Khare y otros, J. Colloid. Interface Sci. 418 (2014) 216-224, y documento US 2015/005626 A1 describen la preparación de diversas perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

Las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas para su uso como catalizador en el proceso de la presente invención se preparan mediante un método que comprende: (i) preparar una mezcla de uno o más monómeros de alcohol aromático y/o monómeros no aromáticos, solvente, catalizador de polimerización, agente reticulante, agente estabilizador de suspensión y una o más sales metálicas, bajo condiciones suficientes para producir perlas poliméricas dopadas con uno o más metales o sales de los mismos; y (ii) carbonizar, activar y luego reducir las perlas poliméricas producidas en la etapa (i) para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

Los monómeros de alcohol aromático que pueden usarse convenientemente en la etapa (i) pueden seleccionarse de uno o más de fenol, alcohol vinilbencílico, cresol y butilfenol. Un monómero de alcohol aromático particularmente preferido es el fenol.

Un monómero no aromático preferido que puede usarse convenientemente en la etapa (i), solo o en combinación con uno o más monómeros de alcohol aromático u otros monómeros no aromáticos es el metacrilato de metilo (MMA).

El solvente que puede usarse para preparar el catalizador no está limitado y puede ser cualquier solvente orgánico o un solvente que sea apropiado para los monómeros usados para sintetizar las perlas poliméricas. Los ejemplos de solventes que pueden usarse convenientemente incluyen, pero no se limitan a, formaldehído, acetaldehído, paraldehído y glioxal, o cualquiera de sus combinaciones.

El catalizador de polimerización puede ser un catalizador básico y, en particular, catalizadores de amina. Los ejemplos de catalizadores de polimerización que pueden usarse convenientemente incluyen, pero no se limitan a, trietilamina (TEA), hidróxido de sodio, hidróxido de bario, dimetilamina, que pueden usarse solos o en combinación con otros catalizadores.

Los agentes de reticulación que pueden usarse convenientemente en la etapa (i) incluyen hexametilentetramina (también conocida como HMTA o hexamina), trietilendiamina y ácido sulfúrico, o cualquiera de sus combinaciones.

Los agentes estabilizadores de la suspensión que pueden usarse convenientemente en la etapa (i) pueden seleccionarse de uno o más de poli(alcohol vinílico) (PVA), goma acacia en polvo (GAP) y polivinilpirrolidona. Sin embargo, también pueden usarse otros agentes estabilizadores de la suspensión y la lista que se proporciona en la presente descripción no se debe considerar limitante.

El orden de adición y mezcla de los componentes en la etapa (i) no está limitado. Los componentes para usar en la etapa (i) pueden añadirse juntos simultáneamente para producir la mezcla de reacción total para dicha etapa. Alternativamente, se pueden preparar uno o más componentes para usar en la etapa (i) como mezclas separadas y luego se añaden juntos para producir la mezcla de reacción total.

Por ejemplo, un método conveniente no limitante para preparar el catalizador para usar en el proceso de la presente invención comprende calentar los monómeros, el solvente y el catalizador de polimerización para formar una mezcla calentada. En algunas modalidades, los monómeros, el solvente y el catalizador de polimerización se pueden mezclar a temperatura ambiente (por ejemplo, 20-30 °C) hasta que la mezcla sea homogénea. Luego, la mezcla se puede calentar a una temperatura de aproximadamente 100 °C. La mezcla se puede calentar a cualquier velocidad, incluidos, entre otros, 1, 2, 3, 4 o 5 °C/minuto. Después de calentar la mezcla, la mezcla calentada se puede poner en contacto con un solvente para producir una primera mezcla. En algunas modalidades, el solvente es agua. En algunas modalidades, la primera mezcla se mezcla durante aproximadamente, o al menos, 10, 20, 30, 40, 50 o 60 minutos. A continuación, la primera mezcla se puede poner en contacto con un agente reticulante. Poner en contacto la primera mezcla con un agente reticulante producirá una mezcla reticulada. En algunas modalidades, después de poner en contacto la primera mezcla con un agente reticulante, la mezcla se calienta. En algunas modalidades, la mezcla se calienta hasta que la temperatura alcanza aproximadamente 70, 80, 90, 100 o 110 °C. La temperatura se puede aumentar, por ejemplo, a una velocidad de aproximadamente 1, 2, 3, 4 o 5 °C/minuto hasta que se alcanza la temperatura objetivo. A continuación, la mezcla reticulada se puede poner en contacto con un agente estabilizador de la suspensión para producir una segunda mezcla. En algunas modalidades, el agente estabilizador de la suspensión y la mezcla reticulada se pueden mezclar durante aproximadamente, o al menos, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 minutos. A continuación, la segunda mezcla se puede poner en contacto con uno o más metales o sales de los mismos para producir una tercera mezcla. En algunas modalidades, la tercera mezcla se puede calentar luego. Después de calentar la tercera mezcla, la mezcla se enfría para producir una composición que comprende las perlas poliméricas. Cuando se va a incorporar más de un metal a las perlas, dichos metales pueden añadirse secuencialmente o simultáneamente. Por ejemplo, en algunas modalidades en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse en diferentes momentos, tales como aproximadamente, o al menos, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10 minutos de diferencia. En algunas modalidades, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse aproximadamente de 1 a 10, de 1 a 9, de 1 a 8, de 1 a 7, de 1 a 6, de 1 a 5, de 1 a 4, de 1 a 3, o de 1 a 2 minutos de diferencia. En algunas modalidades, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse aproximadamente de 2 a 10, de 2 a 9, de 2 a 8, de 2 a 7, de 2 a 6, de 2 a 5, de 2 a 4, o de 2 a 3 minutos de diferencia. En algunas modalidades, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse aproximadamente de 3 a 10, de 3 a 9, de 3 a 8, de 3 a 7, de 3 a 6, de 3 a 5, 3 a 4 minutos de diferencia. En algunas modalidades, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse aproximadamente de 4 a 10, de 4 a 9, de 4 a 8, de 4 a 7, de 4 a 6 o de 4 a 5 minutos de diferencia. En algunas modalidades, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse aproximadamente de 5 a 10, de 5 a 9, de 5 a 8, de 5 a 7 o de 5 a 6 minutos de diferencia.

En las modalidades en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse en diferentes intervalos entre sí. En algunas modalidades, el primer metal (o sal del mismo) se añade en una proporción de 3:1, 1:1 o 1:3 a un segundo metal (o sal del mismo). También pueden usarse otras proporciones para afectar la cantidad final de cada metal que se incorpora en las perlas poliméricas.

Después de que se añaden uno o más metales o sales de los mismos, se puede continuar calentando la mezcla de reacción. En algunas modalidades, la mezcla se agita. En algunas modalidades, la velocidad de mezcla se mantiene constante. Sin desear estar ligado a ninguna teoría, la velocidad de mezcla se mantiene constante para evitar la solidificación de las perlas. La mezcla que contiene uno o más metales o sales de los mismos que se pueden calentar, por ejemplo, durante aproximadamente, o al menos, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 horas. En algunas modalidades, la mezcla se calienta durante aproximadamente 1 a 10, 1 a 9, 1 a 8, 1 a 7, 1 a 6, 1 a 5, 1 a 4, 1 a 3 o 1 a 2 horas. En algunas modalidades, después de calentar, se deja enfriar la mezcla. El enfriamiento se puede acelerar incubando la mezcla en un baño de enfriamiento o la reacción se puede enfriar exponiendo la reacción o el recipiente de reacción a la temperatura ambiente.

En algunas modalidades, se aíslan las perlas poliméricas que comprenden uno o más metales o sales de los mismos. Las perlas se pueden aislar una vez que la reacción alcanza la temperatura ambiente. Puede usarse cualquier método de aislamiento. En algunas modalidades, aislar las perlas poliméricas comprende la filtración de las perlas poliméricas. En algunas modalidades, el método también comprende fraccionar las perlas poliméricas para producir una composición que comprende perlas poliméricas de diámetro sustancialmente uniforme. El fraccionamiento de las perlas en función de su tamaño permite agruparlas de acuerdo con un tamaño específico o un intervalo de tamaños. Puede usarse cualquier método de fraccionamiento, tal como pero que no se limita mediante el uso de tamices. Las perlas aisladas también se pueden lavar con diversas soluciones, tales como, pero que no se limita a, agua, alcohol, acetona, y similares. En algunas modalidades, las perlas se lavan con agua, metanol o acetona, o cualquier combinación de los mismos. En algunas modalidades, el alcohol de lavado es etanol, metanol, isopropanol o cualquier de sus combinaciones.

En la etapa (ii), las perlas poliméricas formadas en la etapa (i) se carbonizan, por ejemplo, en un bote de cerámica a una temperatura suficiente y durante un período de tiempo suficiente. En algunas modalidades, las perlas se carbonizan a una temperatura en el intervalo de 900 a 1100 °C, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 900, 1000, 1050 o 1100 °C. En algunas modalidades, las perlas se carbonizan durante aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 o 120 minutos. En algunas modalidades, las perlas se carbonizan en atmósfera de N₂. También pueden usarse otros gases inertes. En algunas modalidades, antes de la carbonización, las perlas se precalientan desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de carbonización a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 1, 2, 3, 4 o 5 °C/minuto.

Después de la carbonización, las perlas se activan. La activación de las perlas puede realizarse en el mismo horno que se usa para carbonizar las perlas, pero no es necesario. En algunas modalidades, las perlas carbonizadas se activan mediante vapor. En algunas modalidades, las perlas se pueden activar a una temperatura en el intervalo de 800 a 1100 °C. En algunas modalidades, las perlas se pueden activar convenientemente a una temperatura de aproximadamente 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 o 1100 °C. En algunas modalidades, las perlas carbonizadas se activan durante aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 o 120 minutos. En algunas modalidades, las perlas se carbonizan a una temperatura de aproximadamente 850 °C y las perlas se activan a una temperatura de aproximadamente 1000 °C.

A continuación, las perlas activadas se someten a reducción con hidrógeno. La reducción de las perlas puede realizarse en un horno similar al usado para carbonizar y activar las perlas. Las perlas activadas se reducen a 350 °C por 3 horas, que convierte por tanto los óxidos de metales en las perlas al estado metálico.

Las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que se producen mediante los métodos que se describen en la presente descripción pueden tener varios tamaños. Sin embargo, se prefiere que las perlas tengan una distribución de tamaño relativamente uniforme. Si es necesario, las perlas se pueden manipular, por ejemplo, mediante molienda o filtración, para reducir su tamaño.

Preferentemente, las perlas para usar como catalizador en el proceso de la presente invención tienen diámetros en el intervalo de 0,1 a 0,8 mm, con mayor preferencia en el intervalo de 0,2 a 0,8 mm. Los diámetros de las perlas pueden seleccionarse convenientemente mediante el uso de tamices.

Se prefiere particularmente que las perlas tengan un diámetro medio en el intervalo de 0,3 a 0,5 mm, y con la máxima preferencia de aproximadamente 0,5 mm.

Como se menciona anteriormente en la presente descripción, las perlas poliméricas están dopadas con uno o más entre el aluminio, el hierro, el níquel, el cobre, la plata, el cobalto, el molibdeno, el oro y el platino o sus sal(es). En modalidades en donde las perlas poliméricas se dopan con dos de los metales antes mencionados o sus sales, entonces la relación de los dos metales, o sus sales, es preferentemente de aproximadamente 1:1, 1:2, 1:3 o 1:4.

En la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas descritas anteriormente, tienen una eficacia particular como catalizador en procesos para tratar aguas residuales que se originan en un proceso industrial para producir óxido de propileno. Por consiguiente, en el proceso de la presente invención, las aguas residuales que se originan en un proceso industrial para producir óxido de propileno se someten a un tratamiento catalítico de oxidación húmeda en presencia de un catalizador que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

Sin embargo, en una modalidad preferida del proceso de la presente invención, el catalizador que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas, comprende además nanofibras de carbono.

Por tanto, en una modalidad preferida de la presente invención, el catalizador se prepara mediante un método que comprende las etapas (i) y (ii) como se describió anteriormente, cuyo método comprende además una tercera etapa, la etapa (iii), de someter las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas a deposición química de vapor (DQV) en presencia de una fuente de carbono para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que comprenden nanofibras de carbono.

En una modalidad preferida de la presente invención, la fuente de carbono se selecciona del acetileno, el benceno, el xileno y el tolueno.

En la técnica se conocen métodos para incorporar nanofibras de carbono en perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas. Por ejemplo, P. Khare y otros, Chem. Eng. J. 229 (2013) 72-81 y N. Talreja y otros., J. Water Process. Eng. 3 (2014) 34-45 ambos describen métodos para cultivar nanofibras de carbono en perlas de carbono porosas.

Una configuración típica de DQV puede consistir en un reactor tubular de aleación de níquel (ID = 30 mm, L = 0,8 m) colocado horizontalmente en un horno eléctrico equipado con controlador de temperatura y un programador. Aproximadamente 20 g de las perlas que han sido pre-carbonizadas, activadas y reducidas con H₂ se puede colocar

en un bote de acero inoxidable (A INOX) perforado insertado en el reactor. Se pasó gas acetileno a un flujo de 50 sccm (cm^3/min a temperatura y presión estándar) a través del reactor tubular para DQV y el crecimiento de las nanofibras de carbono (CNF) en las perlas de carbón activado. Las nanopartículas metálicas incorporadas dentro de las perlas de carbono actúan como catalizador para la DQV. La DQV puede realizarse a 350 °C por 30 minutos en presencia de acetileno con el fin de decorar las perlas con estructuras de carbono de múltiples escalas en forma de nanofibras de carbono (CNF) a una presión de 0,1-0,15 MPa.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad de un método para formar perlas de carbono dopadas con nanopartículas metálicas para su uso como catalizador en el proceso de la presente invención. La etapa (i) del proceso para fabricar dicho catalizador tiene lugar en las etapas 1-3 de la Figura 1. La etapa (ii) del proceso para fabricar dicho catalizador tiene lugar en las etapas 4 y 5 de la Figura 1. La etapa opcional (iii) del proceso para fabricar dicho catalizador tiene lugar en la etapa 6 de la Figura 1.

La Figura 2 muestra el proceso de purificación de aguas residuales de la presente invención. El proceso de la presente invención se puede operar de manera continua o discontinua.

La oxidación catalítica húmeda implica mezclar una corriente de aire u oxígeno 1 a alta presión (a través de un compresor 2) en la alimentación de agua residual (3) que se envía a través de una bomba de refuerzo (4). La mezcla de aire y agua residual 5 se pasa a través de un intercambiador de calor (6) al reactor (7). El reactor puede tener una configuración de flujo ascendente o descendente. En el interior del reactor, las reacciones de oxidación tienen lugar bajo determinadas condiciones de funcionamiento. La corriente de producto 8 sale del reactor 7 a través del mismo intercambiador de calor 6 a un separador de gas líquido de alta presión 9 donde la fase gaseosa 10 se separa de la fase líquida 11. El agua residual que se trata (11) se envía para diversas aplicaciones y el gas (10) se envía al horno. El producto de agua final 11 se puede someter opcionalmente a un tratamiento de purificación adicional dependiendo de las especificaciones finales de DQO que deba cumplir.

La cantidad de catalizador presente se puede seleccionar convenientemente dependiendo del contenido de DQO inicial del agua a tratar y la reducción de DQO requerida después de que se haya aplicado la purificación. Sin embargo, el catalizador está presente típicamente en el proceso de la presente invención en una cantidad en el intervalo de 1 a 8 g/L de agua residual.

Como se describe anteriormente en la presente descripción, en la modalidad preferida de la invención, el proceso se opera de manera que la corriente de agua residual logre una reducción ventajosa de DQO tanto en términos absolutos como porcentuales, sin la necesidad de ningún tratamiento previo de purificación del agua residual antes de la implementación del proceso de la presente invención.

Es preferible realizar el tratamiento de la presente invención durante el tiempo mínimo necesario para lograr la reducción de DQO requerida. En una modalidad particular de la presente invención, el tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo durante un período de menos de 10 horas, preferentemente menos de 8 horas y con mayor preferencia en el intervalo de 4 a 8 horas.

Dependiendo de la DQO inicial de la corriente de agua residual y del uso posterior pretendido de la corriente de agua residual, en algunas modalidades de la presente invención, se pueden realizar etapas opcionales posteriores al tratamiento. Sin embargo, para muchas aplicaciones, las elevadas reducciones de DQO conseguidas mediante el proceso de la presente invención son suficientes para que no se requieran etapas adicionales posteriores al tratamiento.

Después de su uso en el proceso de la presente invención, el catalizador gastado se puede regenerar y usar para ciclos posteriores dependiendo de la actividad catalítica residual del catalizador después de los ciclos individuales.

Como se mencionó anteriormente, el presente proceso de tratamiento de aguas residuales se puede integrar convenientemente con un proceso SM/PO.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Preparación de perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre ("Cu-PhB") mediante polimerización en suspensión)

Las perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre del Ejemplo 1 se prepararon mediante polimerización en suspensión.

La reacción de polimerización se realizó en un recipiente de vidrio de tres bocas de 2 litros montado sobre una manta calefactora y equipado con un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador continuo.

Se puede encontrar una descripción detallada del equipo que puede usarse para la reacción de polimerización en Chem. Eng. Sci. 3591 (2010).

Además, la Figura 3 del documento US 2015/0056260 A1 ilustra un aparato de ejemplo que puede usarse convenientemente para preparar perlas de carbono dopadas con nanopartículas metálicas mediante polimerización en suspensión.

5 Se preparó una solución de fenol (50 g) como monómero, formaldehído (63 ml) como solvente y trietilamina (TEA) (1,5 ml) como catalizador de polimerización. Posteriormente, la mezcla de fenol, formaldehído y TEA se agitó (370-410 rpm) a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C) durante 8 horas para preparar una solución homogénea.

10 Después de 8 horas, se mezclaron 200 ml de agua con la mezcla de reacción. Después de 30 minutos más, se añadieron 3,5 g de hexametilentetramina (HMTA) como agente de reticulación y la mezcla de reacción se calentó simultáneamente a 3 °C/min hasta que la temperatura alcanzó los 100 °C. Aproximadamente 45 minutos después de la adición de HMTA, se añadieron 3,5 g de PVA (alcohol polivinílico hidrolizado al 95 %, peso molecular promedio 95 000) como agente estabilizador de la suspensión.

15 Después de 25-30 minutos, se añadieron 4 g de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Después de 30 minutos, se detuvo la reacción apagando el calentador. Luego se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

20 Después de enfriar, la mezcla de reacción se filtró para separar las perlas sólidas del líquido residual. Después, las perlas se lavaron 2-3 veces con agua, metanol y acetona y luego se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas.

Las perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre formadas (en lo sucesivo denominadas como "Cu-PhB") se tamizaron luego y se obtuvo un rendimiento de aproximadamente 50 g.

25 Ejemplo 2 (Preparación de perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas de cobre ("Cu-CB-PhB"))

30 Se carbonizaron perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre ("Cu-PhB") preparadas mediante el método del Ejemplo 1 a 900 °C por 2 horas en presencia de nitrógeno, y luego se activaron a 900 °C por 1 hora en presencia de vapor a una presión de 0,1-0,15 MPa para formar perlas de carbón activado porosas dopadas con óxido de cobre (en lo sucesivo denominadas como "CuO-CB-PhB").

35 A partir de entonces, las perlas de carbón activado porosas dopadas con óxido de cobre ("CuO-CB-PhB") se redujeron a 350 °C por 2 horas en presencia de hidrógeno a una presión de 0,1-0,15 MPa para formar perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas de cobre (en lo sucesivo denominadas como "Cu-CB-PhB").

Ejemplo 3 (Preparación de perlas de carbono porosas de nanofibras de carbono dopadas con nanopartículas de cobre ("Cu-CNF-CB-PhB"))

40 Las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas de cobre ("Cu-CB-PhB") del Ejemplo 2 se sometieron posteriormente a Deposición Química de Vapor (DQV) a 350 °C por 30 minutos en presencia de acetileno con el fin de decorar las perlas con estructuras de carbono a escala múltiple en forma de nanofibras de carbono (CNF) a una presión de 0,1-0,15 MPa.

45 Las perlas de carbono poroso preparadas con nanopartículas de cobre dopadas con nanofibras de carbono (en lo sucesivo denominadas como "Cu-CNF-CB-PhB") se emplearon entonces como catalizador en las pruebas posteriores descritas en el Ejemplo 4.

Ejemplo 4 (prueba del catalizador "Cu-CNF-CB-PhB")

50 Se obtuvo una corriente de agua residual a partir de un proceso SMPO comercial para probarla de acuerdo con el proceso de la presente invención. La corriente de aguas residuales tenía una DQO inicial de 119 952 mg/L.

55 La prueba se llevó a cabo a una temperatura de 210 °C, una presión de oxígeno de 1,4 MPa (presión total de 7 MPa) y un pH en el intervalo de 5,5-8,2. El volumen de muestra que se trata es de 150 ml, mediante el uso de una velocidad de mezclado de 200 rpm y 3 g/L del catalizador "Cu-CNF-CB-PhB" obtenido en el Ejemplo 3.

60 La configuración experimental usó un reactor de aleación de níquel (disponible bajo la denominación comercial "Inconel") (73 mm de diámetro x 210 mm de altura x 7 mm de grosor de pared), equipado con un calentador y un termopar. También incluía un motor con el controlador de velocidad variable, conectado al impulsor para agitar la solución a una velocidad constante (rpm). Se usó un controlador de temperatura PID para mantener la temperatura de reacción. También existían disposiciones en el reactor para liberar el exceso de presión mediante un disco de ruptura y una válvula de ventilación. Se usó un manómetro para controlar la presión del reactor. Las muestras de prueba de agua se extrajeron periódicamente del reactor, mediante el uso de una válvula de muestreo de líquidos. Los gases necesarios para la reacción, es decir, oxígeno para la oxidación y el nitrógeno para purga, se suministraron desde los cilindros equipados con un manómetro y un regulador. Antes de la entrega a los reactores, los gases se pasaban a través de lechos empaquetados de sílice, que se instalaban en línea, para eliminar cualquier

impureza presente en los cilindros de gas. Se usó un serpentín de enfriamiento por agua en el reactor para enfriar la solución de prueba una vez completada la reacción.

Se usaron cuatro cestas hemisféricas (10 mm de diámetro), fabricadas con malla de acero inoxidable, como soporte del catalizador (perlas) en el reactor. Las cestas, abiertas por un extremo, se soldaron a un disco circular de A INOX (40 mm de diámetro x 1,5 mm de grosor). Cada cesta puede contener 1 g de los materiales preparados en este estudio. La malla de la cesta (tamaño de malla 42) permitió un flujo libre de la solución de prueba dentro y fuera de la cesta durante la agitación, pero mantuvo firmemente las perlas. El conjunto disco-cesta se ajustó a una brida de A INOX (~40 mm de diámetro) mediante el uso de tuercas y pernos. El soporte de catalizador ensamblado, atornillado en el eje del motor, sirvió simultáneamente como impulsor. El conjunto configurado se desmontó, se limpió y se volvió a llenar fácilmente con catalizadores nuevos antes de iniciar una nueva prueba.

En un experimento de rutina, el reactor se purgó con N₂ por 15 minutos antes de comenzar la reacción. Se cargaron cantidades iguales del catalizador preparado en los cuatro soportes de muestra del catalizador. El reactor se llenó con la solución de prueba de 300 ml. La velocidad del agitador se mantuvo constante. Se cerró la tapa y se llenó el reactor (con la tapa cerrada) con gas O₂. Luego, la solución se calentó a la temperatura de oxidación. Durante la reacción, se extrajeron periódicamente muestras de prueba (~3 cm³) de la válvula de muestreo de líquidos para el análisis. Todos los experimentos se realizaron por duplicado para comprobar la reproducibilidad y todos los datos que se presentan en este estudio estaban dentro de una variación de $\pm 5\%$.

Resultados

Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados del tratamiento del agua residual con el catalizador del Ejemplo 3.

La Tabla 1 muestra las propiedades típicas de las aguas residuales generadas por la planta de producción de PO comercial:

Tabla 1: Propiedades típicas de las aguas residuales que se usan en los experimentos

Propiedad	Unidad de medida	Valores
DQO inicial	mg/L	80 000-125 000
Suma de sales orgánicas de sodio (formiato, acetato, propionato, benzoato)	mg/L	35 000-42 000
Propilenglicol	mg/L	4000-9000
Fenol	mg/L	1500
Aromáticos oxigenados (principalmente C ₈ /C ₉)	mg/L	3000-3500
Densidad	kg/m ³	1030-1050
pH		~ 10
Na ⁺ en Na ₂ CO ₃ /HCO ₃	mg/L	8500-10 000

La Tabla 2 muestra los resultados de la reducción de DQO a partir de la muestra de agua residual de alimentación cuyas propiedades se indican en la Tabla 1.

Se puede observar que a pesar de la elevada DQO inicial de la corriente de agua residual, la DQO de las aguas residuales se ha reducido en un 100% después de solo 7 horas, demostrando la sorprendente eficiencia del proceso de la presente invención.

Tabla 2

Tiempo de reacción (horas)	% de reducción de DQO
4	43
5	80,5
6	88,5
7	100

La Figura 3 ilustra los resultados de la Tabla 2 de forma gráfica.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar aguas residuales de un proceso industrial para producir óxido de propileno, cuyo proceso comprende someter las aguas residuales a un tratamiento catalítico de oxidación húmeda en presencia de un catalizador que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas, en donde el tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C y a una presión en el intervalo de 2 a 15 MPa, en donde las nanopartículas metálicas se incorporan dentro de las perlas, y en donde el catalizador se ha preparado mediante un método que comprende:
 - (i) preparar una mezcla de uno o más monómeros de alcohol aromático y/o monómeros no aromáticos, solvente, catalizador de polimerización, agente reticulante, agente estabilizador de suspensión y una o más sales metálicas, bajo condiciones suficientes para producir perlas poliméricas dopadas con uno o más metales o sales de los mismos; y
 - (ii) carbonizar, activar y luego reducir las perlas poliméricas producidas en la etapa (i) para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el metal se selecciona de uno o más de aluminio, hierro, níquel, cobre, plata, cobalto, molibdeno, oro y platino.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el metal se selecciona de uno o más de hierro, níquel, cobre y cobalto.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el catalizador comprende además nanofibras de carbono.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador se ha preparado mediante un método que comprende además:-(iii) someter las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas a una deposición química de vapor en presencia de una fuente de carbono para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que comprenden nanofibras de carbono.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la fuente de carbono se selecciona de acetileno, benceno, xileno y tolueno.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6, en donde los monómeros de alcohol aromático y los monómeros no aromáticos se seleccionan de uno o más de fenol, alcohol vinilbencílico, cresol, butilfenol y metacrilato de metilo (MMA).
8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, 6 y 7, en donde el agente estabilizador de la suspensión se selecciona de uno o más de alcohol polivinílico (PVA), goma acacia en polvo (GAP) y polivinilpirrolidona.

Figura 1

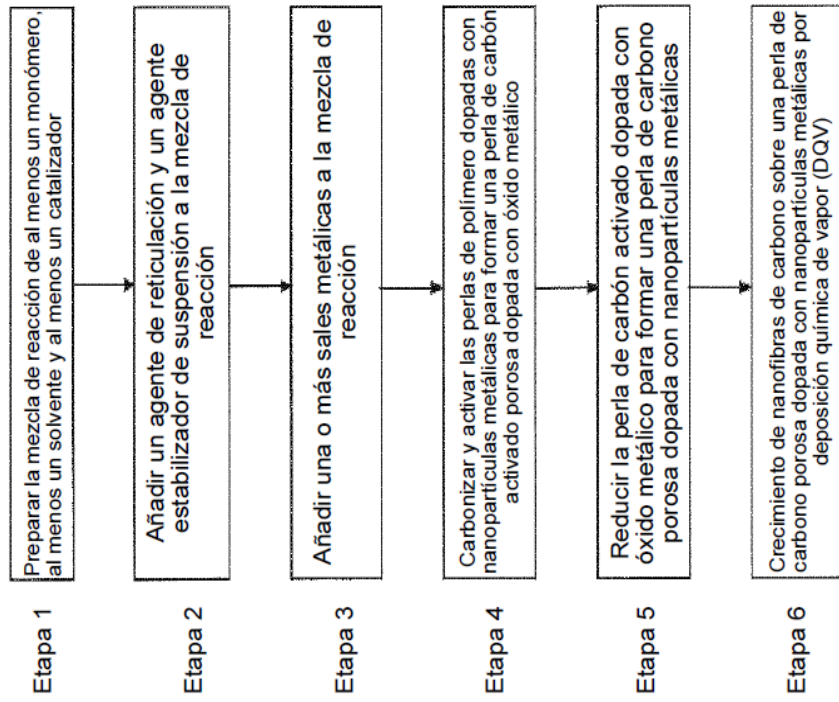


Figura 2

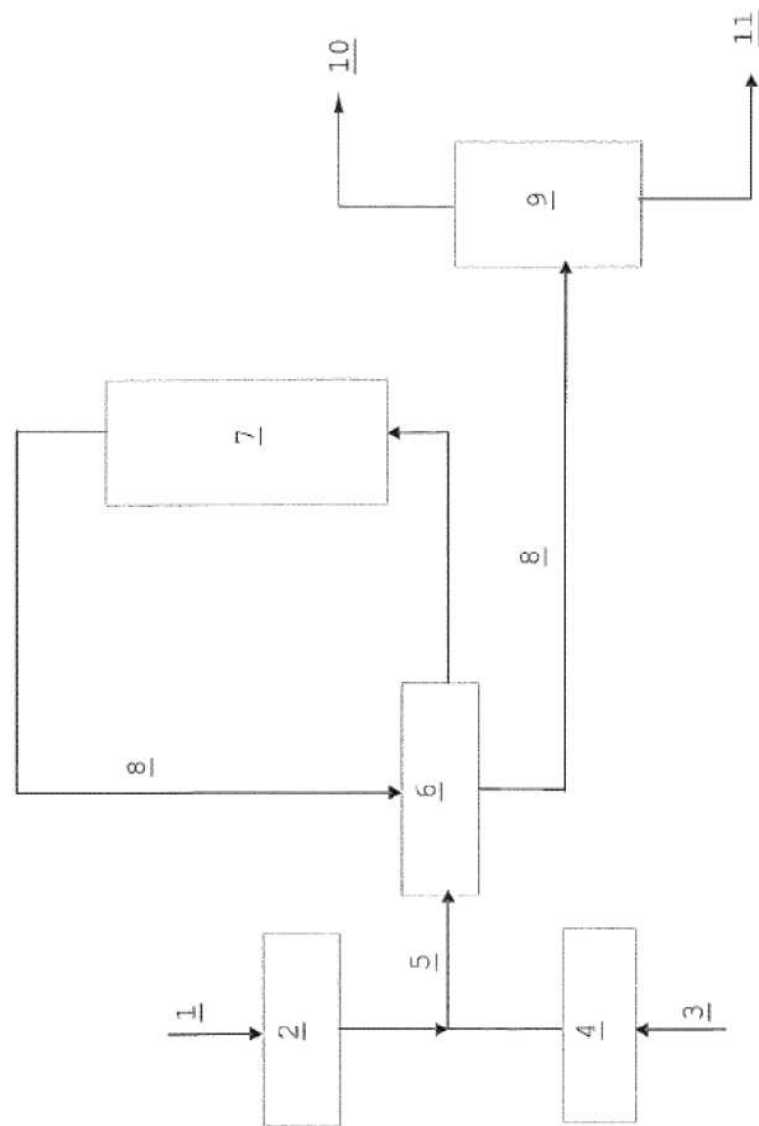


Figura 3
Reducción de DQO de aguas residuales de un proceso SMPO mediante el uso de un catalizador "Cu-CNF-CB-PhB"

