

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 180**

51 Int. Cl.:

C02F 1/72 (2013.01)

C02F 1/74 (2013.01)

C02F 103/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2018** **PCT/EP2018/081851**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019** **WO19101710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2018** **E 18811470 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2023** **EP 3713882**

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

30 Prioridad:

23.11.2017 IN 201741042021

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
11.04.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 965 180 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 tratar aguas residuales que se originan en procesos industriales que contienen hidrocarburos y sales, en particular agua residual de un proceso industrial para producir óxido de propileno.

10

Antecedentes de la invención

El tratamiento o purificación de aguas residuales que se originan en procesos industriales y que contienen al menos hidrocarburos y sales (orgánicas y/o inorgánicas) normalmente es un procedimiento relativamente costoso. La legislación ambiental hoy en día coloca demandas estrictas en la purificación de corrientes de aguas residuales de procesos industriales, particularmente cuando el agua residual purificada debe liberarse en el medio ambiente. Por consiguiente, la elección de un método de purificación para aguas residuales industriales está sujeta a consideraciones prácticas, ambientales y económicas.

15

20

Los procesos para la producción de óxido de propileno (PO, por sus siglas en inglés) dan lugar a corrientes de aguas residuales que proporcionan desafíos particulares con respecto a la purificación. El óxido de propileno puede producirse mediante la oxidación directa de propileno con aire u oxígeno. Como tal oxidación directa tiende a proporcionar bajos rendimientos de PO, el PO se produce más comúnmente con la ayuda de un mediador químico, que con frecuencia consiste en un peróxido orgánico o inorgánico.

25

Un proceso industrial para la producción de óxido de propileno en donde se produce una cantidad relativamente grande de agua residual es el proceso de producción de monómero de estireno/óxido de propileno (SM/PO, por sus siglas en inglés). En general, los procesos SM/PO implican las etapas de: (i) hacer reaccionar etilbenceno con oxígeno o aire para formar hidroperóxido de etilbenceno, (ii) hacer reaccionar el hidroperóxido de etilbenceno así obtenido con propeno en presencia de un catalizador de epoxidación para producir óxido de propileno y 1-feniletanol, y (iii) convertir el 1-feniletanol en estireno por deshidratación usando 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 ya sea mediante técnicas de separación como destilación o absorción o en caso de ácidos orgánicos, mediante neutralización usando 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, así como el agua de reacción formada en la etapa (iii). Estas corrientes también se convierten en parte de la corriente de aguas residuales de la planta.

30

35

40

El agua residual de una planta de producción SM/PO típicamente contiene un total de 1,0 a 3,5 % en peso de compuestos orgánicos sin sal y de 3,0 a 6,0 % en peso de sales orgánicas. Además, puede contener hasta 3,0 % en peso de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio y/o trazas de hidróxido de sodio, dependiendo de la solución básica usada en la neutralización de ácidos orgánicos.

45

La salida del agua residual de una planta SM/PO puede ser de decenas de miles de kg por hora y esto no puede descargarse 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, ambientales 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), típicamente obtenido 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 dimetilfenilcarbinol (DMPC, por sus siglas en inglés), se convierte típicamente en cumeno con la ayuda de un catalizador heterogéneo e hidrógeno, por hidrogenólisis. A continuación, el cumeno se puede reutilizar en el proceso.

55

Las aguas residuales que se originan en dichos 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.

60

La purificación de las corrientes de aguas residuales que se originan en la producción de óxido de propileno presenta desafíos particulares ya que tales corrientes a menudo tienen demandas de oxígeno químico (COD, por sus siglas en inglés) más grandes que las corrientes de aguas residuales que se originan en otros procesos químicos. Por ejemplo,

65

los valores de COD 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 COD en cantidades significativas en términos absolutos así como en términos porcentuales.

El método de purificación típico empleado en 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 (un denominado proceso de oxidación por aire húmedo (WAO, por sus siglas en inglés).

La oxidación por aire húmedo es una tecnología bien conocida para tratar corrientes de proceso y se desarrolló primero en la década de 1930 por F.J. Zimmermann. Esta tecnología utiliza oxidación en fase acuosa de corrientes de proceso mediante gas que contiene oxígeno a temperaturas y presiones elevadas para oxidar los contaminantes inorgánicos y convertir los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y compuestos orgánicos biodegradables de cadena corta.

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 de más de 200 bar (20 MPa). Sin embargo, a medida que el efluente de dichos procesos de oxidación por aire húmedo todavía tiene una COD significativa, 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 adicionales de procesamiento aguas abajo.

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 el tratamiento bioquímico.

En algunos procesos de purificación, puede haber etapas opcionales adicionales tales como tratamientos con carbón activado antes del tratamiento bioquímico. Por ejemplo, US-4.066.538 A describe un proceso para tratar aguas residuales que tienen una demanda química de oxígeno (COD) relativamente alta causada por un material orgánico que es predominantemente soluble en agua. Dicho proceso comprende el tratamiento con carbón activado, seguido de una operación de tratamiento bioquímico.

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 de dos etapas en el que una mezcla homogénea de carbón activado en polvo y sólidos biológicos tratan el agua residual de manera 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 usando gas oxígeno comprimido como oxidante.

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

El proceso de purificación descrito en GB-2.262.052 A implica la concentración por congelación combinada con la eliminación de sales, por lo que el agua residual se separa en un producto de desecho 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 concentración por congelación en la actualidad sigue teniendo en cuenta al menos el 10 % de la inversión de capital total necesaria para una planta de SM/PO.

WO 99/67.003 A1 describe un proceso para tratar 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 el agua residual a una primera columna de destilación en una etapa en el intervalo de $0,05 \cdot n$ a $0,15 \cdot n$ de 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;

(b) extraer una corriente de vapor en una etapa en el intervalo de $0,55 \cdot n$ a $0,75 \cdot n$ de la parte superior y alimentar esta corriente de vapor al fondo de una segunda columna de destilación que tiene m etapas teóricas, con m teniendo 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 el inicio;
- 5 (d) extraer el producto de salmuera concentrada como la fracción inferior de la primera columna de destilación; y
- 10 (e) extraer la corriente de hidrocarburo como la fracción superior de la primera columna de destilación. Se dice que el proceso de WO 99/67.003 A1 requiere entre un 10 y un 50 % menos de inversión de capital que para los procesos de concentración por congelación como se describe en GB 2.262.052 A, al tiempo que también logra una buena purificación.
- 15 US 5.993.673 A describe un proceso para purificar una corriente de purga acuosa de la producción de óxido de propileno/monómero de estireno que contiene ácidos orgánicos, materiales peroxídicos y etilbenceno que comprende poner en contacto la corriente de purga con un catalizador sólido particulado compuesto de alúmina promovida por hierro en condiciones eficaces para descomponer los materiales peroxídicos y recuperar la corriente tratada reducida en contenido de peróxido. Posteriormente, la corriente tratada de US 5.993.673 A puede eliminarse de etilbenceno y a continuación biotratarse eficazmente.
- 20 WO 01/00.534 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 GB 2.262.052 A, seguido de (b) someter la corriente de agua resultante a un tratamiento de ósmosis inversa produciendo de esta manera una corriente de agua purificada como el permeado y una corriente de agua relativamente contaminada como retenido. Sin embargo, dicho método puede presentar dificultades potenciales en relación con que el equipo de rotación de manipulación de sólidos puede ser sensible al ensuciamiento.
- 25 WO 01/32.561 A1 describe un proceso industrial para producir óxido de propileno, cuyo proceso comprende las etapas de:
- 30 (a) someter el agua residual a un tratamiento de evaporación de múltiples efectos que da como resultado una fracción superior vaporosa y una fracción inferior líquida que contiene los contaminantes no volátiles; y
- 35 (b) condensar al menos parte de la fracción superior vaporosa en una corriente de líquido que se somete a un tratamiento de extracción que da como resultado una corriente suspendida que contiene material orgánico residual volátil y agua purificada como corriente de líquido inferior.
- 40 El agua purificada obtenida por el proceso de WO 01/32.561 A1 es suficientemente pura para volver a usarse en un proceso industrial como, por ejemplo, agua de enfriamiento, pero también puede someterse a un biotratamiento posterior que da como resultado una corriente de agua pura, que puede ser suficientemente pura para su descarga en aguas superficiales.
- 45 Sin embargo, el proceso de WO 01/32.561 A1 requiere la evaporación de una fracción muy alta de agua, que de esta manera requiere el alto consumo de energía y el uso de columnas de destilación de alta capacidad.
- 50 WO 2006/104.222 A1 describe un método para tratar un compuesto que contiene un compuesto que contiene oxígeno que tiene un grupo hidroxilo fenólico o un grupo carbonilo, que incluye una etapa de adición de 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 un 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.
- 55 WO 2009/138.530 A proporciona un método para la revaloración de corrientes de desechos acuosos generadas en procesos de coproducción de óxido de propileno y estireno, en donde dicho método comprende la acidificación de la corriente de desechos acuosos con un ácido inorgánico a un pH de menos de 4,5, la separación de las dos fases resultantes a una temperatura superior a 40 °C; lavar la fase orgánica producida en la etapa previa con una solución acuosa de exceso de ácido y separación de las dos fases resultantes.
- 60 Sin embargo, el método descrito en WO 2009/138.530 A presenta una serie de dificultades, que incluyen posibles problemas de corrosión, manipulación y consumo de ácido, gestión de los compuestos orgánicos disueltos en la fase acuosa y formación potencial de ésteres con alcoholes orgánicos.
- 65 JP-2.005.313.155 describe un método para aplicar oxidación húmeda y/u oxidación catalítica húmeda a aguas residuales alcalinas que contienen al menos uno seleccionado del grupo de un compuesto de nitrógeno, material orgánico y material inorgánico en alta concentración. El proceso incluye partes de una fase líquida obtenida separando

un gas de un líquido después del tratamiento correspondiente a la concentración de COD_{cr} en las aguas residuales alcalinas antes del tratamiento que se hace circular y se mezcla con las aguas residuales alcalinas antes del tratamiento; y/o un gas de escape obtenido mediante la separación de un gas de un líquido después de la oxidación húmeda y/u oxidación catalítica húmeda se mezcla con las aguas residuales alcalinas antes del tratamiento para depositar y separar sales, después la oxidación húmeda y/u oxidación catalítica húmeda se somete a las aguas residuales alcalinas.

US-20.010.022.290 describe un método para oxidar y/o descomponer sustancias oxidables orgánicas y/o inorgánicas en aguas residuales mediante oxidación húmeda con el uso de un catalizador, en donde las sustancias oxidables se oxidan y/o descomponen con un gas que contiene oxígeno en presencia del catalizador bajo presión de manera que dicha agua residual retiene la fase líquida.

A pesar de la cantidad de investigación que se ha dedicado a la purificación de corrientes de aguas residuales que se originan en procesos para producir óxido de propileno, todavía permanece el deseo de desarrollar tratamientos de purificación de aguas residuales más simples y rentables que no sufren problemas de confiabilidad del equipo y que producen corrientes de agua limpia que pueden descargarse al medio ambiente. En particular, se desea purificar corrientes de aguas residuales que se originan en procesos para la producción de óxido de propileno en condiciones más suaves y con una reducción ventajosa de COD, tanto en términos absolutos como porcentuales.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, en la presente invención se ha descubierto un proceso de tratamiento de aguas residuales que puede dar como resultado una o más de las mejoras deseadas mencionadas anteriormente, proceso que implica el tratamiento catalítico de oxidación húmeda del agua residual en combinación con la parte de reciclaje de la corriente de líquido al reactor después del tratamiento de oxidación en dicho reactor y después de separar la corriente tratada en una corriente de líquido y una corriente de gas.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para tratar aguas residuales de un proceso industrial para producir óxido de propileno, cuya agua residual contiene hidrocarburos y sales, proceso que comprende someter el agua residual a un tratamiento catalítico de oxidación húmeda que comprende:

alimentar una corriente que comprende el agua residual a un reactor;

someter la corriente que comprende el agua residual a un tratamiento de oxidación en presencia de oxígeno y un catalizador que da como resultado una corriente tratada, en donde el catalizador comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas;

enviar al menos parte de la corriente tratada a un separador en donde la corriente tratada se separa en una corriente de gas y una corriente de líquido; y

reciclar parte de la corriente de líquido al reactor.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 muestra una realización de procedimiento del proceso de tratamiento de aguas residuales de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El agua residual a tratar en la presente invención puede derivarse de cualquier proceso para la producción de óxido de propileno. Sin embargo, en una realización preferida de la presente invención, el agua residual se origina en un proceso para producir el óxido de propileno y estireno. Hasta ahora, dichas corrientes de aguas residuales han sido muy difíciles de tratar debido a sus muy altas COD.

Como se describió anteriormente, los procesos de oxidación húmeda son conocidos en la técnica y comprenden la oxidación de componentes solubles o suspendidos en un entorno acuoso mediante el uso de oxígeno como agente oxidante. Cuando se usa aire como fuente de oxígeno, el proceso se denomina proceso de oxidación por aire húmedo (WAO).

Los sistemas de oxidación por aire húmedo emplean típicamente equipos giratorios para elevar la corriente de alimentación y aire (u oxígeno) a la presión de operación requerida. Los intercambiadores de calor se emplean rutinariamente para recuperar energía del efluente del reactor y usarlo para precalentar la mezcla de alimentación/aire que entra en el reactor. Después del arranque, dado que las reacciones de oxidación son exotérmicas, puede liberarse suficiente energía en el reactor para permitir que el sistema de oxidación húmeda funcione sin ninguna entrada de calor adicional.

Como se describió anteriormente, los procesos de oxidación no catalítica en húmedo para purificar el agua residual de los procesos de producción de óxido de propileno no solo son de alto costo, sino que también sufren otras desventajas que incluyen problemas de confiabilidad del equipo, corrosión, incrustaciones y tiempo de inactividad debido a las condiciones operativas extremas que deben emplearse.

5 Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que el proceso catalítico de oxidación húmeda de la presente invención puede realizarse ventajosamente en condiciones de funcionamiento menos extremas, incluso para corrientes de aguas residuales que tienen COD de inicio muy alto.

10 La etapa de tratamiento de oxidación del presente proceso puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 120 a 350 °C y a una presión en el intervalo de 1 a 30 MPa. Sin embargo, ventajosamente, la etapa de tratamiento de oxidación del proceso de la presente invención puede realizarse convenientemente a una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C y una presión en el intervalo de 2 a 20 MPa. Preferiblemente, dicha etapa de tratamiento de oxidación puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 150 a 280 °C, más preferiblemente en el intervalo de 180 a 240 °C y una presión en el intervalo de 2 a 15 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 12 MPa, con la máxima preferencia en el intervalo de 2 a 8 MPa. Dentro de la presente memoria descriptiva, la presión se expresa como "presión manométrica".

20 El proceso de la presente invención puede llevarse a cabo de manera continua.

En el presente proceso, se alimenta a un reactor una corriente que comprende agua residual de un proceso industrial para producir óxido de propileno. En una realización preferida de la invención, la etapa de tratamiento de oxidación posterior del proceso se opera de manera que la corriente de agua residual logra una reducción ventajosa de COD tanto en términos absolutos como porcentuales, sin la necesidad de cualquier purificación previa al tratamiento del agua residual antes de la implementación del proceso de la presente invención.

25 En la etapa de tratamiento de oxidación del presente proceso, la corriente que comprende el agua residual se somete a un tratamiento de oxidación en presencia de oxígeno y un catalizador. Además de alimentar una corriente que comprende el agua residual al reactor, se puede alimentar al reactor una corriente de gas que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte. Dicha corriente de gas puede alimentarse por separado al reactor o puede alimentarse al reactor después de mezclarla con la corriente de agua residual. Dicho gas inerte puede ser cualquier gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

30 La cantidad de oxígeno en la corriente de gas mencionada anteriormente que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte puede estar en el intervalo de 1 a 100 % en volumen, más adecuadamente de 10 a 100 % en volumen, más adecuadamente de 20 a 100 % en volumen, más adecuadamente de 25 a 100 % en volumen, más adecuadamente de 25 a 95 % en volumen, más adecuadamente de 40 a 85 % en volumen, más adecuadamente de 50 a 75 % en volumen. Esta última corriente de gas puede comprender uno o más gases inertes, que incluyen, por ejemplo, nitrógeno, en una cantidad que cuando se combina con la cantidad de oxígeno aumenta hasta 100 % en volumen.

35 La corriente de gas mencionada anteriormente que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte puede ser una corriente de gas que consiste en aire.

40 Además, la corriente de gas mencionada anteriormente que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte puede ser una corriente de gas que consiste en una combinación de aire y una cantidad adicional de uno o más gases inertes, que incluyen, por ejemplo, nitrógeno. Dicha "cantidad adicional de uno o más gases inertes" no incluye la cantidad de gases inertes presentes en el aire. En este último caso, la concentración de oxígeno es inferior a la del aire, es decir, inferior al 21 % en volumen. En particular, la cantidad de oxígeno en dicha corriente de gas puede estar en el intervalo de 1 a inferior a 21 % en volumen, más adecuadamente de 1 a 20 % en volumen. Esta última corriente de gas comprende uno o más gases inertes, que incluyen, por ejemplo, nitrógeno, en una cantidad que cuando se combina con la cantidad de oxígeno aumenta hasta 100 % en volumen.

45 Preferiblemente, la corriente de gas mencionada anteriormente que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte es una corriente de gas en donde la concentración de oxígeno es mayor que la del aire, es decir, mayor que 21 % en volumen. Dicha corriente de gas puede ser una corriente de gas en donde la cantidad de oxígeno está en el intervalo de más de 21 a 100 % en volumen, adecuadamente de 25 a 100 % en volumen, adecuadamente de 25 a 95 % en volumen, adecuadamente de 40 a 85 % en volumen, lo más adecuadamente de 50 a 75 % en volumen. Esta última corriente de gas puede comprender uno o más gases inertes, que incluyen, por ejemplo, nitrógeno, en una cantidad que cuando se combina con la cantidad de oxígeno aumenta hasta 100 % en volumen.

50 La cantidad de catalizador en el reactor puede seleccionarse convenientemente dependiendo del contenido de COD inicial del agua residual a tratar y la reducción de COD requerida después de que se haya aplicado la purificación. Sin embargo, el catalizador se usa típicamente en una cantidad (en gramos) por la velocidad de alimentación de la corriente que comprende el agua residual (en litros por hora) en el intervalo de 10 a 300 g/(l/h), más adecuadamente

de 25 a 250 g/(l/h), más adecuadamente de 35 a 200 g/(l/h), más adecuadamente de 45 a 150 g/(l/h), más adecuadamente de 50 a 125 g/(l/h).

Además, en el presente proceso, al menos parte de la corriente tratada, que resulta de la etapa de tratamiento de oxidación, se envía a un separador en donde la corriente tratada se separa en una corriente de gas y una corriente de líquido. Antes de enviar la corriente tratada al separador, dicha corriente puede enfriarse, por ejemplo por medio de intercambiador de calor.

Finalmente, en el presente proceso, parte de la corriente de líquido separada anterior se recicla al reactor. La proporción relativa de la parte de la corriente de líquido que se recicla al reactor puede variar dentro de amplios intervalos. Preferiblemente, de 1 a 99 % de la corriente de líquido separada por el separador se recicla al reactor. Más preferiblemente, dicha proporción relativa está en el intervalo de 5 a 95 %, más preferiblemente de 15 a 95 %, más preferiblemente de 20 a 95 %, con la máxima preferencia de 25 a 95 %. Dicha proporción relativa de la parte de la corriente de líquido que se recicla al reactor es preferiblemente al menos 1 %, más preferiblemente al menos 2 %, más preferiblemente al menos 5 %, más preferiblemente al menos 10 %, más preferiblemente al menos 15 %, más preferiblemente al menos 20 %, con la máxima preferencia al menos 25 %. Además, dicha proporción relativa de la parte de la corriente de líquido que se recicla al reactor es preferiblemente como máximo 99 %, más preferiblemente como máximo 98 %, más preferiblemente como máximo 97 %, más preferiblemente como máximo 96 %, con la máxima preferencia como máximo 95 %.

Opcionalmente, además de reciclar parte de la corriente de líquido separada por el separador, parte de la corriente de gas separada por el separador también puede reciclarse al reactor. Sin embargo, se prefiere que solo parte de dicha corriente de líquido se recicle al reactor.

Dependiendo de la COD inicial de la corriente de agua residual y del uso posterior previsto de la corriente de agua residual, en algunas realizaciones de la presente invención, pueden realizarse etapas opcionales posteriores al tratamiento. Sin embargo, para muchas aplicaciones, las altas reducciones de COD logradas por el proceso de la presente invención son suficientes para que no se requieran etapas posteriores al tratamiento.

Después de usar en el proceso de la presente invención, el catalizador gastado puede regenerarse y usarse para ciclos posteriores dependiendo de la actividad catalítica residual del catalizador después de ciclos individuales.

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

El proceso de tratamiento de aguas residuales de la presente invención se ilustra en la Figura 1. En el proceso que se muestra en la Figura 1, una corriente que comprende agua residual de un proceso industrial para producir óxido de propileno se alimenta a través de la línea de alimentación 1 al reactor 3. El reactor 3 contiene un catalizador y tiene una configuración de flujo descendente. Alternativamente, el reactor 3 puede tener una configuración de flujo ascendente. Además, una corriente de gas que comprende oxígeno y nitrógeno se alimenta por separado a través de la línea 2 al reactor 3. Se usa un calentador eléctrico (no mostrado) para calentar el reactor 3. Alternativamente, la corriente de agua residual y la corriente de gas pueden combinarse y calentarse por medio de un intercambiador de calor (no mostrado) antes de entrar en el reactor 3. En el reactor 3, el agua residual se somete a un tratamiento de oxidación en presencia de oxígeno y el catalizador. La corriente tratada resultante sale del reactor 3 a través de la línea 4 y opcionalmente se enfría por medio de un intercambiador de calor (no mostrado). La corriente tratada opcionalmente enfriada se envía a continuación a un separador líquido-gas 5 en donde dicha corriente se separa en una corriente de gas y una corriente de líquido. La corriente de gas sale del separador 5 a través de la línea 6 y puede enfriarse y enviarse a un horno u otro sistema de tratamiento (no mostrado). La corriente de líquido sale del separador 5 a través de la línea 7. Dicha corriente de líquido se divide en 2 subcorrientes. Una de estas subcorrientes se elimina a través de la línea de producto 8. La corriente en la línea de producto 8 puede someterse a un tratamiento de purificación adicional dependiendo de las especificaciones finales de COD que se requiere que cumpla. La otra subcorriente se envía a través de la línea de reciclaje 9 a la línea de alimentación 1 y se combina con la corriente de agua residual y a continuación se recicla al reactor 3.

La etapa de tratamiento de oxidación del proceso de la presente invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Preferiblemente, el reactor al que se alimenta la corriente que comprende el agua residual contiene dicho catalizador. Dicho catalizador puede ser cualquier catalizador adecuado para la oxidación por aire húmedo del agua residual en presencia de oxígeno.

El catalizador a emplear en la etapa de tratamiento de oxidación del proceso de la presente invención es un catalizador que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas. Dicho catalizador para su uso en el proceso de la presente invención puede comprender uno o más metales incorporados dentro de perlas poliméricas. El uno o más metales pueden, por ejemplo, incorporarse en las perlas durante una etapa de polimerización.

Según se usa en la presente memoria, el término "perla" puede referirse a una partícula o nanopartícula. El tamaño de una partícula o nanopartícula es como se describe en la presente memoria o como dicte el contexto.

Preferiblemente, el metal en el mismo se selecciona de uno o más de aluminio, hierro, níquel, cobre, plata, cobalto, molibdeno, oro y platino. Más preferiblemente, 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.

5 En algunas realizaciones, se puede incorporar convenientemente una combinación de metales o sales de los mismos en las perlas. Los ejemplos de combinaciones preferidas incluyen, aunque no de forma limitativa, hierro y cobre, cobre y níquel y níquel y hierro.

10 Los ejemplos de sales metálicas que se pueden usar para incorporar metales en las perlas poliméricas incluyen, aunque no de forma limitativa, nitrato de aluminio, cloruro férrico, nitrato férrico, nitrato de níquel, cloruro cúprico, nitrato cúprico, nitrato de plata, nitrato de cobalto, nitrato de molibdeno, cloruro de oro, cloruro de platino o cualquier combinación de los mismos.

15 El catalizador mencionado anteriormente que puede usarse en el proceso de la presente invención puede prepararse generalmente según métodos de polimerización en suspensión conocidos en la técnica. Por ejemplo, A. Sharma y col., Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 3591-3601, R. Saraswat y col., Chem. Eng. J. 197(2012) 250-260, US 2013/0319946 A1, P. Khare y col., J. Colloid. Interface Sci. 418 (2014) 216-224, y US-2015/0.056.260 A1 describen la preparación de diversas perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

20 Las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que pueden usarse como catalizador en la etapa de tratamiento de oxidación del proceso de la presente invención pueden prepararse generalmente mediante un método que comprende:- (i) preparar una mezcla de uno o más monómeros de alcohol aromático y/o monómeros no aromáticos, disolvente, catalizador de polimerización, agente de reticulación, agente estabilizador de suspensión y
25 una o más sales metálicas, en condiciones suficientes para producir perlas poliméricas dopadas con uno o más metales o sales de los mismos; y (ii) carbonizar, activar y a continuación reducir las perlas poliméricas producidas en la etapa (i) para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

30 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 metacrilato de metilo (MMA).

35 El disolvente que puede utilizarse en la preparación del catalizador mencionado anteriormente no está limitado y puede ser cualquier disolvente orgánico o un disolvente que sea apropiado para los monómeros que se usan para sintetizar las perlas poliméricas. Los ejemplos de disolventes que pueden usarse convenientemente incluyen, aunque no de forma limitativa, formaldehído, acetaldehído, paraldehído y glioxal, o cualquier combinación de los mismos.

40 El catalizador de polimerización puede ser un catalizador base y, en particular, catalizadores de amina. Los ejemplos de catalizadores de polimerización que pueden usarse convenientemente incluyen, aunque no de forma limitativa, trietilamina (TEA), hidróxido de sodio, hidróxido de bario, dimetilamina, que pueden usarse solos o en combinación con otros catalizadores.

45 Los agentes de reticulación que pueden usarse convenientemente en la etapa (i) incluyen hexametenetetramina (también conocida como HMTA o hexamina), trietilendiamina y ácido sulfúrico, o cualquier combinación de los mismos.

50 Los agentes estabilizantes en suspensión que pueden usarse convenientemente en la etapa (i) pueden seleccionarse de uno o más de alcohol polivinílico (PVA), goma arábiga en polvo (GAP) y polivinilpirrolidona. Sin embargo, también se pueden usar otros agentes estabilizantes en suspensión y la lista proporcionada en la presente memoria no debe considerarse limitativa.

55 El orden de adición y mezcla de los componentes en la etapa (i) no está limitado. Los componentes para su uso en la etapa (i) pueden añadirse juntos simultáneamente para producir la mezcla de reacción total para dicha etapa. Alternativamente, uno o más componentes para su uso en la etapa (i) pueden prepararse como mezclas separadas y a continuación añadirse juntos para producir la mezcla de reacción total.

60 Por ejemplo, un método no limitante conveniente para preparar el catalizador mencionado anteriormente que puede usarse en el proceso de la presente invención comprende calentar los monómeros, el disolvente y el catalizador de polimerización para formar una mezcla calentada. En algunas realizaciones, los monómeros, el disolvente y el catalizador de polimerización pueden mezclarse a temperatura ambiente (por ejemplo, 20-30 °C) hasta que la mezcla sea homogénea. La mezcla se puede calentar a una temperatura de aproximadamente 100 °C. La mezcla se puede calentar a cualquier velocidad, que incluye, aunque no de forma limitativa, 1, 2, 3, 4 o 5 °C/minuto. Después de calentar la mezcla, la mezcla calentada se puede poner en contacto con un disolvente para producir una primera mezcla. En
65 algunas realizaciones, el disolvente es agua. En algunas realizaciones, la primera mezcla se mezcla durante

aproximadamente, o al menos, 10, 20, 30, 40, 50 o 60 minutos. La primera mezcla puede ponerse en contacto con un agente de reticulación. Poner en contacto la primera mezcla con un agente de reticulación producirá una mezcla reticulada. En algunas realizaciones, después de poner en contacto la primera mezcla con un agente de reticulación, la mezcla se calienta. En algunas realizaciones, la mezcla se calienta hasta que la temperatura alcanza aproximadamente 70, 80, 90, 100 o 110 °C. La temperatura puede aumentarse, por ejemplo, a una velocidad de aproximadamente 1, 2, 3, 4 o 5 °C/minuto hasta que se alcanza la temperatura objetivo. La mezcla reticulada se puede poner en contacto con un agente estabilizador de suspensión para producir una segunda mezcla. En algunas realizaciones, el agente estabilizador de 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. La segunda mezcla puede ponerse en contacto con uno o más metales o sales de los mismos para producir una tercera mezcla. En algunas realizaciones, la tercera mezcla se puede calentar. 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 en las perlas, dichos metales pueden añadirse secuencialmente o simultáneamente. Por ejemplo, en algunas realizaciones en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse en diferentes momentos, tales como aproximadamente, o al menos, con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 minutos de diferencia. En algunas realizaciones, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse con 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 minutos de diferencia. En algunas realizaciones, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse con aproximadamente 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 realizaciones, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse con aproximadamente 3 a 10, de 3 a 9, de 3 a 8, de 3 a 7, de 3 a 6, de 3 a 5, de 3 a 4 minutos de diferencia. En algunas realizaciones, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse con aproximadamente 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 realizaciones, en donde se van a incorporar múltiples metales en las perlas, los metales pueden añadirse con aproximadamente 5 a 10, de 5 a 9, de 5 a 8, de 5 a 7 o de 5 a 6 minutos de diferencia.

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

Después de añadir uno o más metales o sales de los mismos, la mezcla de reacción se puede continuar para calentarse. En algunas realizaciones, la mezcla se agita. En algunas realizaciones, la velocidad de mezclado se mantiene constante. Sin desear quedar limitado a teoría alguna, la velocidad de mezclado se mantiene constante para evitar la solidificación de las perlas. La mezcla que contiene uno o más metales o sales de los mismos puede calentarse, por ejemplo, durante aproximadamente, o al menos, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 horas. En algunas realizaciones, 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 realizaciones, después del calentamiento, la mezcla se deja enfriar. El enfriamiento se puede acelerar incubando la mezcla en un baño de enfriamiento o la reacción se enfría exponiendo la reacción o recipiente de reacción a la temperatura ambiente.

En algunas realizaciones, las perlas poliméricas que comprenden uno o más metales o sales de los mismos se aíslan. Las perlas pueden aislarse una vez que la reacción alcanza la temperatura ambiente. Puede usarse cualquier método de aislamiento. En algunas realizaciones, el aislamiento de las perlas poliméricas comprende la filtración de las perlas poliméricas. En algunas realizaciones, 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 a base de tamaño permite que las perlas se agrupen según un tamaño o intervalo de tamaños específicos. Puede utilizarse cualquier método de fraccionamiento, tal como, aunque no de forma limitativa, los tamices. Las perlas aisladas también se pueden lavar con diversas soluciones, tales como, aunque no de forma limitativa, agua, alcohol, acetona y similares. En algunas realizaciones, las perlas se lavan con agua, metanol o acetona, o cualquier combinación de las mismas. En algunas realizaciones, el alcohol de lavado es etanol, metanol, isopropanol o cualquier combinación de los mismos.

En la etapa (ii), las perlas poliméricas formadas en la etapa (i) se carbonizan, por ejemplo, en un bote cerámico a una temperatura suficiente y durante un período de tiempo suficiente. En algunas realizaciones, 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 realizaciones, las perlas se carbonizan durante aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 o 120 minutos. En algunas realizaciones, las perlas se carbonizan en atmósfera de N₂. También se pueden usar otros gases inertes. En algunas realizaciones, antes de la carbonización, las perlas se precalientan desde 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 pueden activarse. La activación de las perlas puede realizarse en el mismo horno que se usa para carbonizar las perlas, pero no es necesario. En algunas realizaciones, las perlas carbonizadas se activan mediante vapor. En algunas realizaciones, las perlas pueden activarse a una temperatura en el intervalo de 800 a 1100 °C. En algunas realizaciones, las perlas pueden activarse convenientemente a una temperatura de

aproximadamente 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 o 1100 °C. En algunas realizaciones, las perlas carbonizadas se activan durante aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 o 120 minutos. En algunas realizaciones, las perlas se carbonizan a una temperatura de aproximadamente 850 °C y las perlas se activan a una temperatura de aproximadamente 1000 °C.

5 Las perlas activadas pueden someterse a una reducción por hidrógeno. La reducción de las perlas se puede realizar en un horno similar al usado para carbonizar y activar las perlas. Las perlas activadas se reducen a 350 °C durante 3 horas, convirtiendo así óxidos de metales en las perlas al estado metálico.

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

15 Preferiblemente, las perlas que pueden usarse como catalizador en la etapa de tratamiento de oxidación del proceso de la presente invención tienen diámetros en el intervalo de 0,1 a 0,8 mm, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,8 mm. Los diámetros de las perlas pueden seleccionarse convenientemente usando tamices.

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

25 Como se mencionó anteriormente en la presente descripción, las perlas poliméricas se dopan con uno o más de aluminio, hierro, níquel, cobre, plata, cobalto, molibdeno, oro y platino o sal(es) de los mismos. En realizaciones en las que las perlas poliméricas están dopadas con dos de los metales mencionados anteriormente o sus sales, entonces la relación de los dos metales, o sales de los mismos, es preferiblemente aproximadamente 1:1, 1:2, 1:3 o 1:4.

30 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. En consecuencia, en el proceso de la presente invención, el agua residual que se origina en un proceso industrial para producir óxido de propileno se somete preferiblemente a un tratamiento catalítico de oxidación húmeda en presencia de un catalizador que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas.

35 Sin embargo, el catalizador mencionado anteriormente que comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas puede comprender además nanofibras de carbono.

40 Por lo tanto, el catalizador mencionado anteriormente puede prepararse mediante un método que comprende las etapas (i) y (ii) como se describió anteriormente, cuyo método puede comprender además una tercera etapa, etapa (iii), de someter las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas a deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) en presencia de una fuente de carbono para producir perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que comprenden nanofibras de carbono.

La fuente de carbono mencionada anteriormente puede seleccionarse de acetileno, benceno, xileno y tolueno.

45 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 col., Chem. Eng. J. 229 (2013) 72-81 y N. Talreja y col., J. Water Process. Eng. 3 (2014) 34-45 ambos describen métodos para cultivar nanofibras de carbono en perlas de carbono porosas.

50 Una configuración típica de CVD 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 un controlador de temperatura y programador. Aproximadamente 20 g de las perlas que se han carbonizado, activado y reducido con H₂ pueden colocarse en un bote de acero inoxidable perforado (SS) insertado en el reactor. Se pasó gas de acetileno a un caudal de 50 sccm (cm³/min a temperatura y presión estándar) a través del reactor tubular para CVD y el crecimiento de nanofibras de carbono (CNF, por sus siglas en inglés) en las perlas de carbón activado. Las nanopartículas metálicas incorporadas dentro de las perlas de carbono actúan como catalizador para la CVD. La CVD se puede realizar a 350 °C durante 30 minutos en presencia de acetileno para decorar las perlas con estructuras de carbono a múltiples escalas en forma de nanofibras de carbono (CNF) a una presión de 0,1-0,15 MPa.

60 Por lo tanto, el catalizador mencionado anteriormente puede prepararse mediante un método que comprende las etapas (i), (ii) y (iii) como se describió anteriormente en la presente memoria, cuyo método puede comprender además una cuarta etapa, etapa (iv), de dopado de las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que comprenden nanofibras de carbono producidas en la etapa (iii) con un oxidante.

65

Preferiblemente, dicho oxidante es la sal de una base fuerte y un ácido débil. Las sales de potasio y amonio de una base fuerte y un ácido débil son especialmente preferidas como oxidantes. Más preferiblemente, dicho oxidante se selecciona de uno o más de KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

5 Un procedimiento general para llevar a cabo la etapa (iv) puede incluir mezclar las perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas que comprenden nanofibras de carbono producidas en la etapa (iii) con soluciones acuosas que comprenden el oxidante a una temperatura en el intervalo de 40 a 60 °C durante un período de 4 a 12 horas.

10 El oxidante para su uso en la etapa (iv) puede usarse convenientemente en agua.

Después de mezclar, el catalizador puede filtrarse y secarse antes de su uso.

Ejemplos

15 1) Preparación del catalizador de tratamiento de oxidación

Se prepararon perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre 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, termómetro y agitador continuo.

20 Una descripción detallada del equipo que puede usarse para la reacción de polimerización puede encontrarse en Chem. Eng. Sci. 3591 (2010). Además, la figura 3 de US 2015/0.056.260 A1 ilustra un aparato ilustrativo que puede usarse convenientemente para preparar perlas de carbono dopadas con nanopartículas metálicas mediante polimerización en suspensión.

25 Se preparó una solución de fenol (50 g) como monómero, formaldehído (63 ml) como disolvente 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.

30 Después de 8 horas, se mezclaron 200 ml de agua en la mezcla de reacción. Después de 30 minutos más, se añadieron 3,5 g de hexametilenoetetramina (HMTA) como agente de reticulación y la mezcla de reacción se calentó simultáneamente a 3 °C/min hasta que la temperatura alcanzó 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 suspensión.

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, la reacción se detuvo apagando el calentador. Después, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

40 Después del enfriamiento, la mezcla de reacción se filtró para separar las perlas de sólidos del líquido residual. A continuación, las perlas se lavaron 2-3 veces con agua, metanol y acetona y a continuación se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas. Las perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre formadas se tamizaron después y se obtuvo un rendimiento de aproximadamente 50 g.

45 Dichas perlas de polímero dopadas con nanopartículas de cobre preparadas mediante el método del ejemplo 1 se carbonizaron a 900 °C durante 2 horas en presencia de nitrógeno, y a continuación se activaron a 900 °C durante 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. Posteriormente, las perlas de carbón activado porosas dopadas con óxido de cobre se redujeron a 350 °C durante 2 horas en presencia de hidrógeno a un caudal de 150 sccm (cm^3/min a temperatura y presión estándar) y una presión de 0,1-0,15 MPa para formar perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas de cobre.

50 Dichas perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas de cobre se sometieron posteriormente a deposición química de vapor (CVD) a 350 °C durante 30 minutos en presencia de acetileno a un caudal de 100 sccm (cm^3/min a temperatura y presión estándar) para decorar las perlas con estructuras de carbono a múltiples escalas en forma de nanofibras de carbono (CNF) a una presión de 0,1-0,15 MPa.

55 Dichas perlas de carbono porosas de nanofibras de carbono dopadas con nanopartículas de cobre se trataron adicionalmente con oxidante impregnándolos con KMnO_4 mezclando las perlas con una solución acuosa de KMnO_4 a 55 °C. Se preparó una solución de sal de KMnO_4 por separado al mezclar 0,8 g de la sal que se recibió en 15 ml de agua a temperatura ambiente. Se mezclaron aproximadamente 0,3 g de las perlas del ejemplo 3 con 15 ml de solución acuosa de KMnO_4 en un vaso de precipitados. El dopado de las perlas se realizó a 55 °C durante 8 h. Las perlas dopadas con sal de potasio se secaron al vacío a 55 °C durante 30 min.

60 2) Experimentos de tratamiento de oxidación

65

Las perlas de catalizador como se preparan en la Sección 1) anterior se usaron en los experimentos 1-6 en donde se trató una corriente de agua residual obtenida a partir de un proceso de producción de monómero de estireno industrial/óxido de propileno (SM/PO). Dichos experimentos implicaron someter el agua residual a un tratamiento de oxidación húmeda en presencia de dichas perlas de catalizador.

En los experimentos, la corriente de agua residual se alimentó a un reactor que tenía una configuración de flujo descendente, cuyo reactor contenía las perlas de catalizador mencionadas anteriormente. El catalizador se usó en una cantidad (en gramos) según la velocidad de alimentación de dicha corriente de agua residual (en litros por hora) de 100 g/(l/h) para los experimentos 1-3 y 6 y 75 g/(l/h) para los experimentos 4-5.

El reactor fue un reactor tubular vertical que contenía las perlas de catalizador soportadas sobre lana de vidrio. El reactor fue un reactor de aleación de níquel (disponible con el nombre comercial "Inconel") (73 mm de diámetro x 210 mm de altura x 7 mm de espesor de pared), equipado con un calentador eléctrico y un termopar. Se usó un controlador de temperatura PID (PID = Derivado Integral Proporcional) para mantener la temperatura de reacción. Se usó un manómetro para controlar la presión de entrada del reactor.

Antes de comenzar el flujo de líquido (alimentación de corriente de agua residual), se alimentó por separado una corriente de gas que comprende oxígeno y nitrógeno al reactor para presurizar el reactor. Dicha corriente de gas se generó combinando una corriente de oxígeno puro con una corriente de aire. La corriente de gas combinada comprendía una mezcla de aire y oxígeno (puro), en donde la presión total fue de 27 bar compuesta por 15 bar de aire y 12 bar de oxígeno (puro).

Directamente después de iniciar el flujo de líquido, se mantuvo la presión en el reactor alimentando oxígeno puro. Dicha corriente de oxígeno puro tenía un caudal de 1 sccm (cm³/min a temperatura y presión estándar).

La presión del reactor fue de 27 bar y la temperatura en el reactor se muestra en la Tabla 1 a continuación. En el reactor, el agua residual se sometió a un tratamiento de oxidación en presencia de oxígeno y las perlas de catalizador. La corriente tratada resultante que sale del reactor se enfrió por medio de un intercambiador de calor (enfriador). A continuación, la corriente tratada enfriada se envió a un separador líquido-gas, que comprendía una pieza en T en la línea de salida, en donde dicha corriente se separó en una corriente de gas y una corriente de líquido. La corriente de líquido que sale del separador se dividió en 2 subcorrientes. Una de estas subcorrientes de la línea de reciclado (en adelante "corriente de reciclaje") se combinó a continuación con la corriente de agua residual y luego se recicló al reactor. La otra subcorriente (en adelante "corriente de no reciclaje") se descartó mediante una línea de producto. La presión en el sistema reactor, que incluye el enfriador, se controló mediante un regulador de presión en la salida para la corriente de gas que se origina en el separador líquido-gas.

Los experimentos se llevaron a cabo de forma continua. Después del inicio de un experimento, la COD (demanda química de oxígeno) de la corriente de líquido que sale del separador comenzó a disminuir. Cada experimento duró 5 horas. Después de completar un experimento y antes de comenzar un nuevo experimento, el reactor y el tubo asociado se lavaron con agua para eliminar cualquier deposición y residuo.

La Tabla 1 a continuación muestra detalles adicionales de los experimentos y los resultados del tratamiento de aguas residuales en términos de reducción de COD. Se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos. En los experimentos 1-3, el agua residual tenía una COD inicial relativamente baja, mientras que en los Experimentos 4-6 el agua residual tenía una COD inicial relativamente alta.

Tabla 1

Exp.	Temperatura del reactor (°C)	Carga de catalizador (g)	Corriente de no reciclaje de caudal (ccpm) ⁽¹⁾	Corriente de reciclaje de caudal (ccpm) ⁽¹⁾	Porción de reciclaje (%) ⁽²⁾	COD inicial (mg/l)	COD final (mg/l)	Conversión de COD (%) ⁽³⁾
1 (*)	220	6	1	0	0	34.339	15.838	54
2	220	6	1	5	83	32.237	10.091	69
3	220	6	1	9	90	35.040	8.269	76
4 (*)	230	9	2	0	0	118.560	27.360	77
5	230	9	2	1	33	111.264	3.526	97
6	230	12	2	1	33	114.304	1.508	99

(*) = no según la invención; COD = demanda química de oxígeno
 (1) ccpm = cm³/min o ml/min (en condiciones de funcionamiento). Corriente de no reciclaje de caudal = corriente de agua residual de la velocidad de alimentación antes de que esta última se combine con la corriente de reciclaje.

Exp.	Temperatura del reactor (°C)	Carga de catalizador (g)	Corriente de no reciclaje de caudal (ccpm) ⁽¹⁾	Corriente de reciclaje de caudal (ccpm) ⁽¹⁾	Porción de reciclaje (%) ⁽²⁾	COD inicial (mg/l)	COD final (mg/l)	Conversión de COD (%) ⁽³⁾
(2) Porción de reciclaje = (caudal de corriente en la línea de reciclaje/[caudal total de corrientes en la línea de producto y línea de reciclaje])*100 (3) Conversión de COD = [1-(COD final/COD inicial)]*100								

La Tabla 2 a continuación representa las propiedades típicas del agua residual generada a partir de un proceso industrial de producción SM/PO, en donde se produce óxido de propileno (PO).

Tabla 2

Propiedad	Unidad de medición	Valores
COD inicial	mg/l	80.000-125.000
Suma de sales sódicas orgánicas (formiato, acetato, propionato, benzoato)	mg/l	35.000-42.000
Propilenglicol	mg/l	4000-9000
Fenol	mg/l	1500
Oxigenados aromáticos (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

En los experimentos 4-6 (véase la Tabla 1), la COD inicial se encuentra en el intervalo de 80.000-125.000 para la COD inicial mencionada en la Tabla 2. El agua residual tratada en los experimentos 1-3 (ver Tabla 1) también fue agua residual obtenida de un proceso industrial de producción SM/PO, pero dicha aguas residuales se había diluido primero con agua, lo que dio como resultado una COD inicial más baja.

Como se puede ver, para todos dichos experimentos 1-6, la COD del agua residual se reduce ventajosamente de manera significativa reciclando parte de la corriente de líquido tratada y separada al reactor. Además, los experimentos 1-3 muestran que al aumentar la porción de reciclaje, la COD del agua residual se reduce aún más. Además, en particular, los experimentos 4-6 muestran que al aplicar el proceso de tratamiento de aguas residuales de la presente invención, una COD relativamente alta que es típica para el agua residual del proceso SM/PO puede reducirse ventajosamente incluso en un 97-99 % (en una porción de reciclaje de solo 33 %). Lo anterior demuestra la sorprendente eficiencia del proceso de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar aguas residuales de un proceso industrial para producir óxido de propileno, cuya agua residual contiene hidrocarburos y sales, cuyo proceso comprende someter el agua residual a un tratamiento catalítico de oxidación húmeda que comprende:
5
alimentar una corriente que comprende el agua residual a un reactor,
10
someter la corriente que comprende el agua residual a un tratamiento de oxidación en presencia de oxígeno y un catalizador que da como resultado una corriente tratada, en donde el catalizador comprende perlas de carbono porosas dopadas con nanopartículas metálicas;
15
enviar al menos parte de la corriente tratada a un separador en donde la corriente tratada se separa en una corriente de gas y una corriente de líquido; y
20
reciclar parte de la corriente de líquido al reactor.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la etapa de tratamiento de oxidación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C, preferiblemente de 150 a 280 °C, y una presión en el intervalo de 2 a 20 MPa, preferiblemente de 2 a 12 MPa.
3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, que se lleva a cabo de manera continua.
4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una corriente de gas que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte se alimenta al reactor.
25
5. El proceso según la reivindicación 4, en donde la cantidad de oxígeno en la corriente de gas que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte está en el intervalo de 1 a 100 % en volumen, adecuadamente de 10 a 100 % en volumen, más adecuadamente de 20 a 100 % en volumen, más adecuadamente de 25 a 100 % en volumen.
30
6. El proceso según la reivindicación 4 o 5, en donde la corriente de gas que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte es una corriente de gas que consiste en aire o una corriente de gas que consiste en una combinación de aire y una cantidad adicional de uno o más gases inertes.
35
7. El proceso según la reivindicación 4 o 5, en donde la corriente de gas que comprende oxígeno y opcionalmente un gas inerte es una corriente de gas en donde la concentración de oxígeno es mayor que la del aire, preferiblemente una corriente de gas en donde la cantidad de oxígeno está en el intervalo de 25 a 100 % en volumen.
40
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador se usa en una cantidad (en gramos) según la velocidad de alimentación de la corriente que comprende el agua residual (en litros por hora) en el intervalo de 10 a 300 g/1/h), adecuadamente de 25 a 250 g/1/h).
9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde de 1 a 99 %, preferiblemente de 5 a 95 %, más preferiblemente de 20 a 95 %, de la corriente de líquido separada por el separador se recicla al reactor.
45
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua residual antes del tratamiento según el proceso tiene un valor de demanda química de oxígeno en el intervalo de 80.000 a 125.000 mg/l.
50

Figura 1

