(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 437 854**

(51) Int. Cl.:

C07C 51/47 (2006.01)
C07C 51/48 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2004** **E 10010238 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013** **EP 2292581**

(54) Título: **Proceso de extracción para la eliminación de impurezas de las aguas madres en la síntesis de ácido tereftálico**

(30) Prioridad:

05.06.2003 US 455016

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.01.2014

(73) Titular/es:

GRUPO PETROTEMEX, S.A. DE C.V. (100.0%)
Ricardo Margain No. 444, Torre sur, Piso 16, Col. Valle de Campestre
San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon 66265, MX

(72) Inventor/es:

LIN, ROBERT

(74) Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 437 854 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 de extracción para la eliminación de impurezas de las aguas madres en la síntesis de ácido tereftálico

ÁMBITO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a la recuperación de un catalizador metálico a partir de las aguas madres producidas en la síntesis del ácido tereftálico. Más particularmente, el proceso implica la adición de agua a una corriente de aguas madres muy concentrada para recuperar el catalizador metálico, y someter después una mezcla acuosa así formada a una única etapa de extracción para eliminar las impurezas orgánicas para producir una corriente de extracción y una corriente de refinado que comprenden el catalizador metálico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El ácido tereftálico se produce comercialmente mediante la oxidación de paraxileno en presencia de un catalizador, tal como, por ejemplo, Co, Mn, Br y un disolvente. El ácido tereftálico usado en la producción de fibras, películas y resinas de poliéster debe ser tratado adicionalmente para eliminar las impurezas presentes debidas a la oxidación del paraxileno.

El ácido tereftálico (TPA) es un intermedio en la producción de poliésteres para aplicaciones en plásticos y fibras. Los procesos comerciales para la elaboración del TPA se basan en la oxidación del p-xileno catalizada por un metal pesado, generalmente con un promotor de bromuro en un disolvente de ácido acético. Debido a la limitada solubilidad del TPA en ácido acético en las condiciones de oxidación prácticas, se forma una suspensión de cristales de TPA en el reactor de oxidación. Típicamente, los cristales de TPA se retiran del reactor y se separan de las aguas madres de la reacción usando técnicas de separación sólido-líquido convencionales. Las aguas madres, que contienen la mayor parte del catalizador y del promotor usados en el proceso, se reciclan al reactor de oxidación. Además del catalizador y del promotor, las aguas madres también contienen TPA disuelto y muchos subproductos e impurezas. Estos subproductos e impurezas surgen parcialmente de las impurezas menores presentes en la corriente de suministro de p-xileno. Otras impurezas surgen debido a la incompleta oxidación del p-xileno, que da como resultado productos parcialmente oxidados. Aún se forman otros subproductos por las reacciones laterales de competición en la oxidación del p-xileno a ácido tereftálico.

Los cristales sólidos de TPA obtenidos mediante la separación sólido-líquido se lavan generalmente con disolvente nuevo para desplazar la mayor porción de las aguas madres, y después se secan para eliminar la mayoría del disolvente de ácido acético. Los cristales secos en bruto de TPA están contaminados por impurezas que estaban presentes en las aguas madres, dado que estas impurezas han coprecipitado con los cristales de TPA. También hay impurezas presentes debido a la oclusión en la estructura cristalina del TPA y debido a la incompleta eliminación de las aguas madres por el lavado con disolvente nuevo.

Muchas de las impurezas de las aguas madres que son recicladas son relativamente inertes a una oxidación adicional. Dichas impurezas incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido trimelítico. También hay presentes impurezas que experimentan una oxidación adicional, tales como, por ejemplo, 4-carboxibenzaldehído, ácido p-toluico y p-tolualdehído. La concentración de las impurezas inertes a la oxidación tiende a acumularse en las aguas madres. La concentración de estas impurezas inertes aumentará en las aguas madres hasta que se alcance un equilibrio por el cual la cantidad de cada impureza contenida en el producto seco de TPA equilibra su velocidad de formación o de adición al proceso de oxidación. Los niveles normales de impurezas en el TPA en bruto lo hacen inadecuado para su uso directo en la mayoría de las aplicaciones poliméricas.

Tradicionalmente, el TPA en bruto se ha purificado bien mediante la conversión al correspondiente dimetil éster o bien mediante su disolución en agua con la subsiguiente hidrogenación con catalizadores de hidrogenación estándar. Más recientemente, se han usado tratamientos de oxidación secundarios para producir TPA de calidad polimérica. Independientemente del procedimiento usado para purificar el TPA para hacerlo adecuado para su uso en la elaboración de poliéster, es deseable minimizar la concentración de impurezas en las aguas madres y facilitar así la subsiguiente purificación del TPA. En muchos casos no es posible producir un TPA purificado de calidad polimérica salvo que se utilice un medio para eliminar las impurezas de las aguas madres.

Una técnica para eliminar las impurezas a partir de una corriente de reciclado usada habitualmente en la industria del procesado químico es extraer o "purgar" alguna porción de la corriente de reciclado. Típicamente, la corriente de purga simplemente se desecha, o si está justificado económicamente, se somete a varios tratamientos para eliminar

las impurezas indeseadas y recuperar componentes valiosos. Un ejemplo es el documento U.S. # 4.939.297. La cantidad de purga necesaria para el control de las impurezas depende del proceso; sin embargo, una cantidad de purga igual al 10 - 40% de las aguas madres totales es habitualmente suficiente para la elaboración del TPA. En la producción del TPA, el nivel de purga de las aguas madres necesario para mantener unas concentraciones aceptables de impurezas, acoplado con el elevado valor económico de los componentes de catalizador metálico y de disolvente, hacen que la eliminación de la corriente de purga no sea económicamente atractiva. Por lo tanto, existe una necesidad de un proceso que recupere esencialmente la totalidad de los caros catalizadores metálicos y ácido acético contenidos en las aguas madres mientras se elimina una porción importante de las impurezas presentes en la corriente de purga. El catalizador metálico debería recuperarse en una forma activa adecuada para su reutilización mediante el reciclado en la etapa de oxidación de p-xileno.

Esta invención es una notable mejora con respecto a los procesos de purga típicos. Algunas de las ventajas son:

1) mejora en la operabilidad y la fiabilidad debido a la reducción en el potencial taponamiento;
2) reducción del uso global de energía.

La invención mejora la eficacia de eliminación de impurezas del proceso y la operabilidad del proceso en comparación con los procesos existentes.

Algunos procedimientos adicionales para la elaboración del ácido tereftálico en los que se eliminan el catalizador metálico o las impurezas se desvelan en los siguientes documentos:

El documento US4939297 se refiere a un procedimiento para la eliminación de impurezas a partir de las aguas madres de la síntesis oxidativa del ácido tereftálico que contienen ácido acético, agua, metales de corrosión, un catalizador metálico e impurezas, que comprenden las etapas de (a) eliminar de las aguas madres mediante evaporación el 50 - 95% del ácido acético y del agua contenidos en las mismas; (b) añadir una cantidad de agua a las aguas madres concentradas, suficiente para disolver el catalizador metálico y formar una mezcla acuosa; (c) extraer la mezcla acuosa mediante una extracción a contracorriente con un disolvente orgánico sustancialmente insoluble en agua, para producir una fase ligera que contiene el disolvente orgánico, una cantidad menor de agua, ácido acético y las impurezas orgánicas, y una fase pesada que contiene una cantidad mayor de agua, los metales de corrosión y el catalizador metálico, y; (d) eliminar los metales de corrosión de la fase pesada mediante calentamiento y filtración, y; (e) eliminar las impurezas orgánicas de la fase ligera mediante destilación.

El documento US4356319 se refiere a un procedimiento para la recuperación del catalizador en forma activa a partir de las aguas madres acéticas de la síntesis del ácido tereftálico. A partir de dichas aguas madres, tras la eliminación del agua, se elimina mediante evaporación una cantidad de desde el 70 hasta el 90% del CH_3COOH presente en las mismas. Las aguas concentradas se enfrían por debajo de 60ºC y la fase sólida que precipita se recoge y se recicla para su reutilización en la síntesis. La fase líquida se extrae con agua o con una disolución acuosa de ácido acético en presencia de unos coadyuvantes en particular, tales como acetato de isobutilo, y la fase acuosa, que contiene el catalizador recuperado, se recicla a la síntesis original.

El documento EP0764627A1 se refiere a un proceso para la producción de ácido tereftálico altamente puro que somete un compuesto de p-fenileno a una oxidación en fase líquida en presencia de ácido acético como disolvente, produciendo ácido tereftálico altamente puro mediante el tratamiento de refinado del ácido tereftálico en bruto, separando el agua mediante una destilación azeotrópica de las aguas madres procedentes de la reacción de oxidación y reciclando el agua resultante como disolvente para la oxidación en fase líquida, proceso que se caracteriza por la extracción de los componentes útiles contenidos en las aguas madres del PTA remanentes tras la separación del ácido tereftálico con un agente de formación de azeótropo; usando el agente en una torre de destilación para descargar el agua formada a partir de las aguas madres; y tratando el extracto resultante que contiene el agente mediante el uso de la torre de destilación. El proceso anterior puede reducir en gran medida la carga de tratamiento del agua efluyente y mejora el rendimiento del ácido tereftálico objetivo, además de la recuperación de los ingredientes útiles.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a la eliminación de impurezas y a la recuperación de un catalizador metálico a partir de las aguas madres producidas en la síntesis del ácido tereftálico. Más particularmente, el proceso implica la adición de agua a unas aguas madres concentradas para recuperar el catalizador metálico, y someter después la mezcla acuosa así formada a una única etapa de extracción para eliminar las impurezas orgánicas, para producir una

corriente de extracción y una corriente de refinado.

Es un objeto de esta invención proporcionar un proceso para producir una corriente de aguas madres muy concentrada.

Es otro objeto más de esta invención proporcionar un proceso para la recuperación de una corriente de catalizador metálico a partir de la corriente de aguas madres.

Es otro objeto más de esta invención proporcionar un proceso para la eliminación de las impurezas y la recuperación de una corriente de catalizador metálico a partir de las aguas madres producidas en la síntesis de un ácido carboxílico.

Según esta invención, se proporciona un proceso para recuperar un catalizador metálico a partir de unas aguas madres. El proceso se describe en la reivindicación 1 y comprende las siguientes etapas:

(a) evaporar las aguas madres que comprenden un ácido carboxílico, el catalizador metálico, impurezas, agua y un disolvente en una primera zona de evaporación para producir una corriente de vapor y una corriente de aguas madres concentrada;
(b) evaporar la corriente de aguas madres concentrada en una segunda zona de evaporación para formar una corriente rica en disolvente y una corriente de aguas madres muy concentrada;
(c) separar las impurezas orgánicas con una disolución acuosa de disolvente a partir de las aguas madres muy concentradas en una zona de separación sólido-líquido para formar una corriente acuosa y una segunda corriente acuosa;
(d) mezclar en una zona de mezcla agua y opcionalmente un disolvente de extracción con la corriente acuosa y la segunda corriente acuosa, para formar una mezcla acuosa;
(e) añadir un disolvente de extracción a la mezcla acuosa en una zona de extracción para formar una corriente de extracción y una corriente de refinado; y
(f) opcionalmente separar la corriente de extracción en una zona de separación para formar una corriente de impurezas orgánicas de alto punto de ebullición y una corriente de disolvente de extracción recuperado.

En otra forma de realización, puede realizarse un proceso para producir una corriente de aguas madres muy concentrada. El proceso comprende las siguientes etapas:

(a) evaporar unas aguas madres que comprenden un ácido carboxílico, un catalizador metálico, impurezas, agua y un disolvente en una primera zona de evaporación para producir una corriente de vapor y una corriente de aguas madres concentrada; y
(b) evaporar la corriente de aguas madres concentrada en una segunda zona de evaporación para producir una corriente rica en disolvente y una corriente de aguas madres muy concentrada en la que la evaporación de la etapa (a) y de la etapa (b) combinadas eliminan del 95% en peso al 99% en peso del disolvente de las aguas madres;

en la que la segunda zona de evaporación comprende un evaporador operado a una temperatura de entre 20ºC y 70ºC.

En otra forma de realización, puede realizarse un proceso para recuperar un catalizador metálico de unas aguas madres, comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) evaporar las aguas madres que comprenden un ácido carboxílico, el catalizador metálico, impurezas, agua y un disolvente en una primera zona de evaporación para producir una corriente de vapor y una corriente de aguas madres concentrada; en la que se elimina entre el 85% en peso y el 99% en peso del disolvente, y se elimina el agua de las aguas madres de la etapa (a) y de la etapa (b) combinadas;
(b) evaporar la corriente de aguas madres concentrada en una segunda zona de evaporación para formar una corriente rica en disolvente y una corriente de aguas madres muy concentrada;
(c) separar las impurezas orgánicas con una disolución acuosa a partir de las aguas madres muy concentradas en una zona de separación sólido-líquido para formar una corriente acuosa y una segunda corriente acuosa; en la que se añade una disolución acuosa de disolvente a la zona de separación sólido-líquido a una temperatura que varía entre 20°C y 70°C.
(d) mezclar en una zona de mezcla agua y opcionalmente un disolvente de extracción con la corriente acuosa y la segunda corriente acuosa para formar una mezcla acuosa;

(e) añadir un disolvente de extracción a la mezcla acuosa en una zona de extracción para formar una corriente de extracción y una corriente de refinado; y
(f) opcionalmente separar la corriente de extracción en una zona de separación para formar una corriente de impurezas orgánicas de alto punto de ebullición y una corriente de disolvente de extracción recuperado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra diferentes formas de realización en las que se proporciona un proceso para recuperar un catalizador metálico a partir de unas aguas madres, un proceso para producir una corriente de aguas madres muy concentrada.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN:

En una forma de realización de esta invención, se proporciona un proceso para recuperar un catalizador metálico a partir de unas aguas madres **101** según se muestra en la Figura 1. El proceso comprende las siguientes etapas.

La etapa (a) comprende la evaporación de unas aguas madres **101** que comprenden un ácido carboxílico, el catalizador metálico, impurezas, agua y un disolvente en una primera zona de evaporación **121** para producir una corriente de vapor **104** y una corriente de aguas madres concentrada **105**.

Las aguas madres **101** se extraen a partir de un proceso de síntesis oxidativa de un ácido carboxílico. Las aguas madres **101** sirven como corriente de suministro del presente proceso. Las aguas madres comprenden ácido carboxílico, agua, un disolvente, el catalizador metálico e impurezas. Las impurezas comprenden bromuros orgánicos y metales de corrosión. Los bromuros orgánicos se usan como promotores de la reacción de oxidación. Algunos ejemplos de metales de corrosión son compuestos de hierro y de cromo, que inhiben, reducen o destruyen completamente la actividad del catalizador metálico.

Algunos ácidos carboxílicos adecuados se eligen de entre el grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico y mezclas de los mismos.

Algunos disolventes adecuados incluyen ácidos alifáticos monocarboxílicos, que preferiblemente contienen entre 2 y 6 átomos de carbono, o ácido benzoico y mezclas de los mismos, y mezclas con agua. Preferiblemente, el disolvente es ácido acético mezclado con agua, en una proporción de entre 5:1 y 25:1, preferiblemente de entre 10:1 y 15:1. A lo largo de la memoria descriptiva, el ácido acético se denominará como disolvente. Sin embargo, debería apreciarse que también pueden utilizarse otros disolventes adecuados, tales como los aquí desvelados.

En la primera etapa del presente proceso, se concentran las aguas madres mediante un medio convencional en la primera zona de evaporación **121** que comprende un evaporador para produce una corriente de vapor **104** y una corriente de aguas madres concentradas **105**. El evaporador está operando en condiciones atmosféricas o ligeramente supraatmosféricas, generalmente a entre 0,98 y 9,8 bar (desde 1 atmósfera hasta 10 atmósferas). La corriente de vapor **104** comprende una mayoría de agua y de disolvente, y la corriente de aguas madres concentrada **105** comprende el remanente del agua y del disolvente no eliminados de las aguas madres **101**. La evaporación elimina entre el 50% en peso y el 80% en peso del disolvente y del agua, típicamente ácido acético y agua, que están presentes en las aguas madres.

La etapa (b) comprende la evaporación de la corriente de aguas madres concentrada **105** en una segunda zona de evaporación **150** para producir una corriente rica en disolvente **144** y una corriente de aguas madres muy concentrada **145**.

La corriente de aguas madres concentrada **105** se introduce entonces en la segunda zona de evaporación **150**, que comprende al menos un evaporador. El evaporador está operado en condiciones de vacío. La evaporación se realiza a una temperatura de entre 20ºC y 70ºC; otro intervalo es desde 30ºC hasta 50ºC. La combinación de los evaporadores **121** y **150** se opera de forma que se concentran las aguas madres representadas por la corriente **101** hasta una condición en la que entre el 75 y el 99% en peso del disolvente y el agua, típicamente ácido acético y agua, se eliminen. Otro intervalo es que la combinación de los evaporadores **121** y **150** se opere de forma que se concentren las aguas madres representadas por la corriente **101** hasta una condición en la que se elimine entre el 85 y el 99% en peso del disolvente y del agua, típicamente ácido acético y agua.

En el presente proceso, la condición de muy concentrada **145** es como una dispersión fundida a elevada

temperatura con únicamente el disolvente remanente necesario para proporcionar bombeabilidad.

La etapa (c) comprende la separación de las impurezas orgánicas **146** con una disolución acuosa de disolvente **149** a partir de la corriente de aguas madres muy concentrada **145** en una zona de separación sólido-líquido **151** para formar una corriente acuosa **147** y una segunda corriente acuosa **148**;

La etapa de separación sólido líquido comprende el suministro de la corriente de aguas madres muy concentrada **145** hasta una zona de separación sólido-líquido **151** para producir las impurezas orgánicas **146**, la corriente acuosa **147** y la segunda corriente acuosa **148**. La zona de separación sólido-líquido **151** comprende al menos un aparato de separación sólido-líquido. No hay limitaciones sobre el tipo de aparato de separación sólido-líquido empleado. Algunos ejemplos de dichos aparatos incluyen, pero no se limitan a, filtros, centrífugas, ciclones e hidrodones. En una forma de realización preferida, el aparato de separación es un filtro de vela con capacidad de lavado con agua. La corriente acuosa 147 se produce mediante la filtración de la corriente de aguas madres muy concentrada **145**.

La segunda corriente acuosa **148** se produce mediante la filtración de la corriente de aguas madres muy concentrada **145**, y el lavado con la disolución acuosa de disolvente **149**. Las impurezas orgánicas **146** separadas de las aguas madres muy concentradas **145** en la zona de separación sólido-líquido **151** se somete a una extracción del catalizador metálico de oxidación mediante la introducción de una disolución acuosa de disolvente **149** para formar la segunda corriente acuosa **148** en la que al menos el 80% del catalizador metálico de oxidación es recuperado en las fases acuosas de la corriente acuosa **147** y la segunda corriente acuosa **148**. Típicamente, se recupera al menos el 90% del catalizador metálico en las fases acuosas de la corriente acuosa **147** y la segunda corriente acuosa **148**. La corriente acuosa **147** y la segunda corriente acuosa **148** pueden combinarse opcionalmente antes de que salgan de la zona de separación sólido-líquido **149**.

La disolución acuosa de disolvente **149** comprende agua y opcionalmente un disolvente adicional. El disolvente puede ser cualquier sustancia capaz de disolver el catalizador metálico para formar una disolución dispersada uniformemente a nivel de tamaño molecular o iónico. Típicamente, el disolvente comprende ácido acético, pero también pueden utilizarse los disolventes que se han mencionado previamente en la etapa (a). Preferiblemente, la extracción se realiza con el mismo aparato que la separación sólido-líquido. Quizás lo más sorprendente es que mediante la utilización de agua como agente de extracción a unas temperaturas en el intervalo de entre 20ºC y 70ºC, preferiblemente entre 30ºC y 50°C, se retiene un metal de corrosión suficiente en las impurezas orgánicas **146** con lo que se elimina la necesidad de la eliminación del metal de corrosión mediante calentamiento y filtración, como en los otros procedimientos de la técnica anterior. Las purezas orgánicas **146** que representan los sólidos desprendidos del catalizador metálico pueden desecharse del sistema.

La etapa (d) comprende la mezcla en una zona de mezcla **122** con agua **106** y opcionalmente un disolvente de extracción **108,** una corriente acuosa **147** y una segunda corriente acuosa **148** para formar una mezcla acuosa **107**;

La corriente acuosa **147** y la segunda corriente acuosa **148** pueden combinarse en la zona de mezcla **122.** En una forma de realización de la invención, la zona de mezcla **122** comprende un mezclador convencional. Si fuera necesario, la disolución acuosa de disolvente **106** puede añadirse a **122** en una cantidad suficiente para disolver el catalizador metálico en la corriente de mezcla acuosa **107**.

Generalmente, entre 0,5 - 1,0 partes de agua por parte de la corriente acuosa **147** y de la segunda corriente acuosa **148** combinadas son suficientes para disolver el catalizador, preferiblemente 1:1 partes en peso. La adición de agua no sólo recupera el catalizador metálico, sino que también ayuda a bombear la suspensión resultante al extractor. Es deseable mantener en circulación la mezcla acuosa 107 con un circuito de circulación externo. Puede añadirse una pequeña cantidad de disolvente de extracción **108,** generalmente entre el 1 y el 10% en peso, preferiblemente del 5% en peso, a la zona de mezcla **122** para mejorar la manipulación de la suspensión reduciendo la adherencia de los sólidos a los laterales del recipiente. Esto está representado por la flecha discontinua de la corriente **108** en la Figura 1. Es deseable, aunque no necesario, someter la mezcla acuosa **107,** antes de la extracción, a un tratamiento térmico a entre 60ºC y 95ºC, otro intervalo es de entre 80ºC y 90ºC durante entre 0,5 y 4 horas, preferiblemente entre 1 y 2 horas. Con este tratamiento, los bromuros orgánicos se hacen reaccionar para producir bromuros inorgánicos, que son retenidos preferentemente en la fracción acuosa que sale del extractor. Así se minimiza la cantidad de compuestos que contienen bromo purgados del sistema junto con las impurezas indeseadas. El tratamiento térmico conserva los bromuros y simplifica el desecho de las impurezas orgánicas.

La etapa (e) comprende la adición de un disolvente de extracción **108** a la mezcla acuosa **107** en una zona de extracción **123** para formar una corriente de extracción **109** y la corriente de refinado **110.**

La mezcla acuosa **107** es suministrada a una zona de extracción **123** en la que la mezcla acuosa **107** y el disolvente de extracción **108** entran en contacto en la zona de extracción **123.** La mezcla acuosa **107** y el disolvente de extracción **108** se mezclan para formar una corriente de extracción 109 que comprende disolvente, agua, impurezas orgánicas y disolvente orgánico que forma una fase ligera, y la corriente de refinado **110** que comprende un catalizador metálico, metales de corrosión y agua. La corriente de extracción **109** se extrae como una corriente de cabeza y la corriente de refinado **110** se extrae del fondo del extractor en la zona de extracción **123.** En esta invención, una forma de realización de la zona de extracción **123** es un extractor de etapa única.

El disolvente de extracción **108** usado en el extractor debería ser sustancialmente insoluble en agua para minimizar la cantidad de disolvente orgánico disuelto en la fracción acuosa. Adicionalmente, el disolvente de extracción **108** es preferiblemente un agente azeotrópico que sirve para ayudar a la recuperación del disolvente a partir del extracto orgánico. Los disolventes que han demostrado ser particularmente útiles son acetatos de alquilo C1 a C6, particularmente acetato de n-propilo (n-PA), acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de etilo y de acetato n-butilo, aunque también pueden usarse otros disolventes orgánicos insolubles en agua con una densidad apropiada y un punto de ebullición lo suficientemente bajo, tales como p-xileno. El acetato de n-propilo y el acetato de isopropilo son particularmente preferidos debido a su relativamente baja solubilidad en agua, a su excelente comportamiento azeotrópico y a su capacidad para eliminar el ácido acético remanente, así como las impurezas orgánicas de alto punto de ebullición, de la mezcla acuosa.

La extracción puede efectuarse usando unas proporciones de disolvente de aproximadamente 1 - 4 partes en peso de disolvente por parte de suministro de composición de extracción. Las velocidades espaciales de los suministros combinados al extractor varían generalmente entre 1 y 3 h^{-1}. Aunque la extracción puede realizarse a la temperatura y la presión ambientales, calentando el disolvente y el extractor a entre 30ºC y 70ºC, puede usarse otro intervalo de entre 40ºC y 60ºC. Aunque la corriente de extracción **109** comprende pequeñas cantidades del catalizador metálico y de metales de corrosión, esencialmente todo el catalizador metálico y la mayoría de los metales de corrosión remanentes están contenidos en la fase pesada, la corriente de refinado **110**.

La etapa (f) comprende opcionalmente la separación de la corriente de extracción **109** en una zona de separación **124** para formar una corriente de impurezas orgánicas de alto punto de ebullición **115** y una corriente de disolvente de extracción recuperado **117**.

La corriente de extracción **109** comprende disolvente orgánico e impurezas orgánicas. La corriente de extracción **109** puede comprender adicionalmente ácido acético y agua, a menudo en cantidades menores. La corriente de extracción **109** puede destilarse en una zona de separación que comprende un equipo de destilación convencional. El equipo de destilación convencional incluye, por ejemplo, una columna de destilación.

La mayoría de las impurezas orgánicas son extraídas por el disolvente orgánico en la zona de extracción, **123**. Esto se produce porque las impurezas orgánicas muestran un alto grado de solubilidad para el disolvente orgánico y en menor grado para el ácido acético. Mediante la destilación de la fase ligera a partir del extractor, el disolvente orgánico se evapora dejando concentrar las impurezas orgánicas en la corriente inferior de la columna.

La corriente del disolvente de extracción recuperada **117** puede reciclarse al extractor de la zona de extracción **123** y a un reactor oxidativo, respectivamente. La corriente de impurezas orgánicas de alto punto de ebullición **115** se elimina como un fango desde la base de la columna de destilación para su desecho.

En una forma de realización de la invención, la zona de extracción (123) comprende un extractor a contracorriente.

En una forma de realización de la invención, la corriente rica en disolvente (144) comprende un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de etilo y acetato de n-butilo.

Aunque la composición de las diversas corrientes del proceso varía dependiendo de las condiciones del proceso, una composición típica de las corrientes se muestra en la Tabla 1. En la Tabla 1, los componentes se muestran en la columna izquierda y la cantidad de estos componentes en cada corriente de la Figura 1 se muestran en la columna de números correspondiente al número de la corriente en la Figura 1. Las cantidades de los componentes mostrados en la Tabla 1 pueden tener cualquier unidad de peso siempre que sea coherente para todos los componentes y todas las corrientes. Por ejemplo, las aguas madres **101** tienen ácido acético en la cantidad de 425 kg (915 libras), 915 gramos.

Tabla 1. Balance de material

Balance de material del proceso

Corriente en la Figura 1

	101	104	105	144	145	146	147	148	149	106	107	108	109	110
Ácido acético	915,0	534,1	380,9	289,5	91,5	0,8	9,1	81,5			90,6		88,6	2,0
Agua	55,0	39,3	15,7	13,1	2,6	0,7	0,3	7,8	6,2	80,0	88,1	-	57,2	30,9
Acetato de n-propilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	400,0	399,2	0,8
Ácido tereftálico	0,71	-	0,71	-	0,71	0,62	0,07	0,02	-	-	0,09	-	0,09	-
Ácido Isoftálico	5,83	-	5,83	-	5,83	4,98	0,58	0,26	-	-	0,85	-	0,84	-
Ácido ftálico	3,81	-	3,81	-	3,81	0,03	0,38	3,39	-	-	3,78	-	3,60	0,18
Ácido benzoico	8,12	0,06	8,06	0,02	8,04	0,07	0,80	7,17	-	-	7,97	-	7,96	-
4-Carboxibenzaldehído	1,56	-	1,56	-	1,56	1,23	0,16	0,17	-	-	0,33	-	0,33	-
Ácido trimelítico	1,17	-	1,17	-	1,17	0,21	0,12	0,84	-	-	0,96	-	0,90	0,07
Ácido paratoluico	2,96	0,01	2,95	-	2,94	1,60	0,29	1,05	-	-	1,35	-	1,34	0,01
Paratolualdehído	0,51	0,05	0,46	0,03	0,44	-	0,04	0,39	-	-	0,43	-	0,43	-
Otros	2,50	-	2,50	-	2,50	0,45	2,05	-	-	-	2,05	-	2,03	0,02
Bromuro orgánico	1,30	-	1,30	-	1,30	0,07	1,24	-	-	-	0,37	-	0,37	-
Bromuro iónico	0,34	-	0,34	-	0,34	0,02	0,32	-	-	-	1,23	-	0,01	1,22
Cobalto	1,44	-	1,44	-	1,44	0,07	0,68	0,68	-	-	1,37	-	0,01	1,35
Manganeso	0,10	-	0,10	-	0,10	-	0,05	0,05	-	-	0,10	-	-	0,09
Metales de corrosión	0,08	-	0,08	-	0,08	0,02	0,06	-	-	-	0,06	-	-	0,06
Total	1000	573	427	303	124	11	16	103	6	80	200	400	563	37

Las cantidades de los componentes mostrados en la Tabla 1 pueden tener cualquier unidad de peso siempre que sea coherente para todos los componentes y todas las corrientes.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de un catalizador metálico a partir de unas aguas madres (101) obtenidas en un proceso de síntesis oxidativa de un ácido tereftálico, en el que dichas aguas madres (101) sirven como corriente de suministro en el presente proceso, comprendiendo las aguas madres (101) ácido tereftálico, agua, un disolvente, comprendiendo el disolvente ácidos alifáticos monocarboxílicos o ácido benzoico y mezclas de los mismos y mezclas con agua, un catalizador metálico e impurezas, comprendiendo las impurezas bromuros orgánicos y metales de corrosión, en el que dichos metales de corrosión se eligen de entre compuestos de hierro y de cromo, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

(a) evaporar dichas aguas madres (101) que comprenden el ácido tereftálico, dicho catalizador metálico, las impurezas, el agua y el disolvente en una primera zona de evaporación (121) para producir una corriente de vapor (104) y una corriente de aguas madres concentrada (105), en las que entre el 50% en peso y el 80% en peso de dicho disolvente y del agua se eliminan de dichas aguas madres (101); y en las que la evaporación se realiza a una presión de desde 0,98 bar hasta 9,8 bar (entre 1 y 10 atmósferas);
(b) evaporar dicha corriente de aguas madres concentrada (105) en una segunda zona de evaporación (150) para formar una corriente rica en disolvente (144) y una corriente de aguas madres muy concentrada (145), en la que entre el 75% en peso y el 99% en peso de dicho disolvente y del agua se eliminan de dichas aguas madres (101) en la etapa (a) y la etapa (b) combinadas, en la que dicha segunda zona de evaporación (150) comprende un evaporador operado a una temperatura de entre 20°C y 70°C; y en la que la evaporación se realiza en condiciones de vacío;
(c) separar las impurezas orgánicas (146) con una disolución acuosa de disolvente (149) a partir de dicha corriente de aguas madres muy concentrada (145) en una zona de separación sólido-líquido (151) para formar una corriente acuosa (147) y una segunda corriente acuosa (148);
en la que la etapa de separación sólido-líquido comprende el suministro de la corriente de aguas madres muy concentrada (145) a dicha zona de separación sólido-líquido (151) para producir impurezas orgánicas (146), la corriente acuosa (147) y la segunda corriente acuosa (148); en la que dicha zona de separación de sólidos (151) comprende al menos un aparato de separación sólido-líquido seleccionado de entre filtros, centrífugas, ciclones e hidrociclones;
en la que la corriente acuosa (147) se produce mediante la filtración de la corriente de aguas madres muy concentrada (145); y
en la que la segunda corriente acuosa (148) se produce mediante la filtración de la corriente de aguas madres muy concentrada (145) y el lavado con la disolución acuosa de disolvente (149);
y en la que las impurezas orgánicas (146) separadas a partir de las aguas madres muy concentradas (145) en la zona de separación sólido-líquido (151) se someten a una extracción del catalizador metálico de oxidación mediante la introducción de la disolución acuosa de disolvente (149) para formar la segunda corriente acuosa (148), en la que se recupera al menos el 80% del catalizador metálico de oxidación en las fases acuosas de la corriente acuosa (147) y de la segunda corriente acuosa (148); y en la que el agua de la disolución acuosa de disolvente (149) tiene una temperatura en el intervalo de desde 20ºC hasta 70°C;
(d) mezclar en una zona de mezcla (122) agua (106) y opcionalmente un disolvente de extracción (108) con dicha corriente acuosa (147) y dicha segunda corriente acuosa (148) para formar una mezcla acuosa (107);
(e) añadir un disolvente de extracción (108) a dicha mezcla acuosa (107) en una zona de extracción (123) para formar una corriente de extracción (109) y una corriente de refinado (110), comprendiendo la corriente de extracción (109) disolvente, agua, impurezas orgánicas y disolvente orgánico que forma una fase ligera, y comprendiendo la corriente de refinado (110) el catalizador metálico, los metales de corrosión y el agua, que forma la fase pesada; en la que la corriente de extracción (109) se extrae como una corriente de cabeza y la corriente de refinado (110) se extrae del fondo del extractor en la zona de extracción (123).

2. El proceso según la reivindicación 1 en el que entre el 85% en peso y el 99% en peso de dicho disolvente y de agua se elimina de dichas aguas madres (101) en la etapa (a) y la etapa (b) combinadas.

3. El proceso según la reivindicación 3 en el que dicha zona de extracción (123) comprende un extractor a contracorriente.

4. El proceso según la reivindicación 3 en el que dicha zona de extracción (123) comprende un extractor de etapa única.

5. El proceso según la reivindicación 3 en el que dicha corriente rica en disolvente (144) comprende un disolvente seleccionado de entre el grupo que consiste en acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de

isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de etilo y acetato de n-butilo.

6. El proceso según la reivindicación 1, en el que el ácido monocarboxílico contiene entre 2 y 6 átomos de carbono.

7. El proceso según la reivindicación 1, en el que el disolvente es ácido acético mezclado con agua.

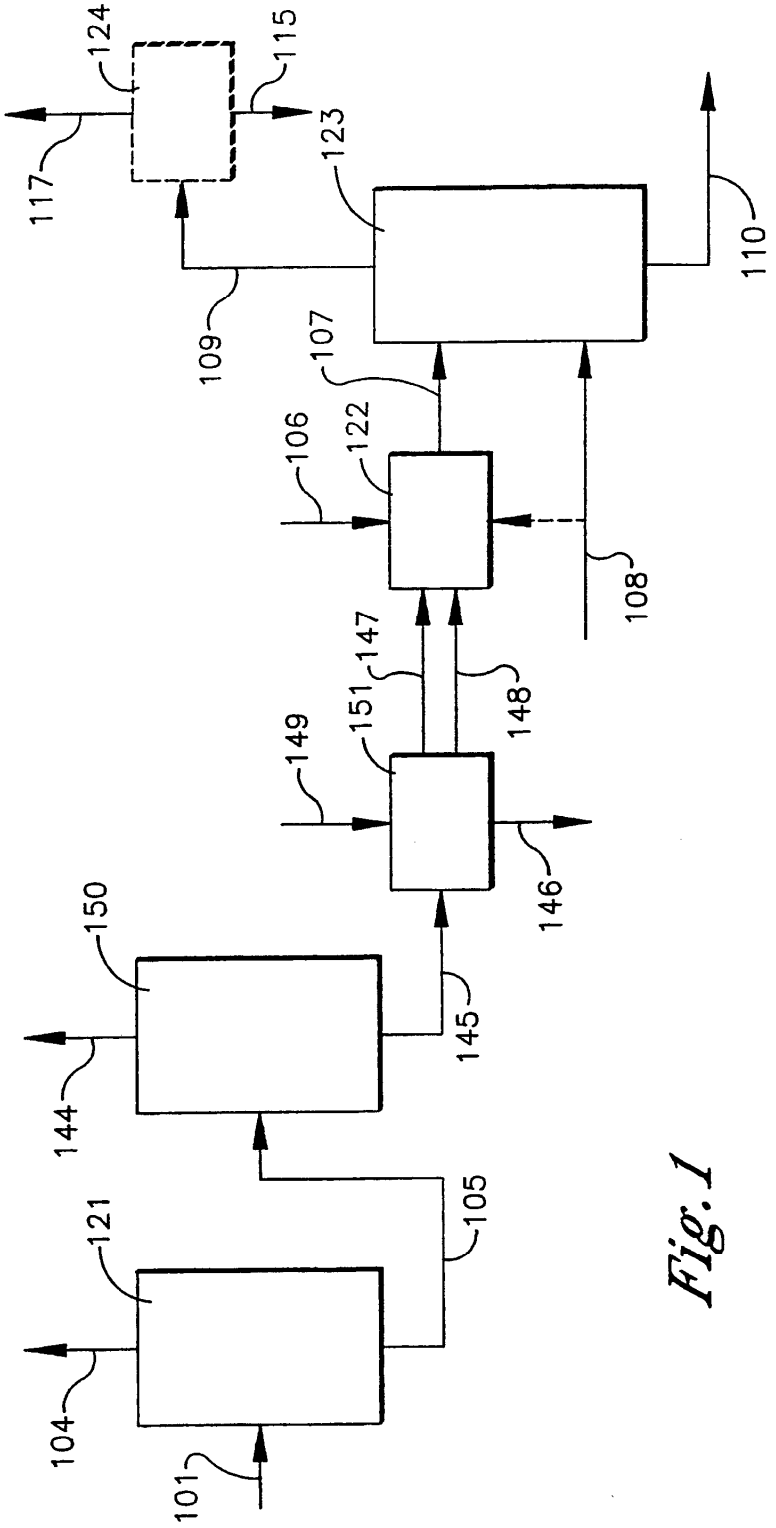
101
104
121
105
144
150
145
146
149
151
147
148
106
122
108
107
109
123
110
117
124
115

Fig. 1