

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 096**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/47** (2006.01)

**C07C 51/44** (2006.01)

**C07C 63/26** (2006.01)

**C07C 63/15** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2006 E 06800421 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 1912928**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de ácido benzoico de una corriente de purga de oxidante**

30 Prioridad:

**11.08.2005 US 201512**

**11.08.2005 US 201799**

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

**11.06.2014**

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 García, Nuevo León 66265, MX**

72 Inventor/es:

**LIN, ROBERT;  
GIBSON, PHILIP EDWARD y  
PARKER, KENNY RANDOLPH**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 467 096 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

Procedimiento para la eliminación de ácido benzoico de una corriente de purga de oxidante

### 5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a la eliminación de impurezas, específicamente ácido benzoico, de las aguas madres producidas en la síntesis de ácido carboxílico, normalmente ácido tereftálico. La presente invención también se refiere a la eliminación de impurezas, específicamente ácido benzoico, de una corriente que lleva ácido benzoico  
10 producida en la síntesis de ácido carboxílico.

### **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El ácido tereftálico se produce comercialmente por oxidación de para-xileno en presencia de un catalizador tal como, por ejemplo, Co, Mn, Br y un disolvente. El ácido tereftálico usado en la producción de fibras de poliéster, películas y resinas debe tratarse adicionalmente para eliminar impurezas formadas como resultado de la oxidación de para-xileno.  
15

El ácido tereftálico (TPA) es un producto intermedio en la producción de poliésteres para plásticos y aplicaciones de fibra. Los procedimientos comerciales para la fabricación de TPA se basan frecuentemente en la oxidación catalizada por metal pesado de p-xileno, generalmente con un promotor de bromuro en un disolvente de ácido acético. Debido a la solubilidad limitada del TPA en ácido acético bajo condiciones de oxidación prácticas, una suspensión de cristales de TPA se forma normalmente en el reactor de oxidación. Normalmente, la suspensión de oxidante de TPA se saca del reactor, y los sólidos de TPA se separan de las aguas madres del oxidante usando técnicas de separación sólido-líquido convencionales. La aguas madres del oxidante, que contienen la mayoría del catalizador y promotor usados en el procedimiento, se reciclan al reactor de oxidación. Aparte del catalizador y promotor, la corriente de aguas madres del oxidante también contiene TPA disuelto y muchos subproductos e impurezas. Estos subproductos e impurezas se producen parcialmente a partir de impurezas menores presentes en la corriente de alimentación de p-xileno. Otras impurezas se producen debido a la oxidación incompleta de p-xileno, produciendo productos parcialmente oxidados. Todavía otros subproductos resultan de reacciones laterales de competición formadas como resultado de la oxidación de p-xileno a ácido tereftálico.  
20  
25  
30

Los sólidos de TPA se someten a separación sólido-líquido en la que se utiliza disolvente fresco para desplazar una mayor porción del componente líquido de las aguas madre del oxidante. Después del secado, los sólidos de TPA se contaminan con impurezas que estaban presentes en las aguas madres del oxidante ya que estas impurezas pueden incorporarse en los sólidos de TPA. Las impurezas también están presentes debido a oclusiones en la estructura cristalina de TPA y debido a la eliminación incompleta de las aguas madres del oxidante por el lavado con disolvente fresco.  
35

Muchas de las impurezas en la corriente de aguas madres del oxidante que se reciclan son relativamente inertes a la posterior oxidación. Tales impurezas incluyen, por ejemplo, ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido trimelítico. También están presentes impurezas que pueden someterse adicionalmente a oxidación, tales como, por ejemplo, 4-carboxibenzaldehído, ácido p-toluico y p-tolualdehído. Las impurezas inertes a la oxidación tienden a acumularse en las aguas madres del oxidante tras la recirculación. La concentración de estas impurezas inertes aumentará en las aguas madres del oxidante hasta que se alcance un equilibrio, por lo que la tasa de eliminación de cada impureza mediante el producto de TPA se equilibra con la tasa de formación y la tasa de adición al procedimiento de oxidación. El nivel normal de impurezas en TPA en bruto comercial hace inadecuado el uso directo en la mayoría de las aplicaciones de polímero.  
40  
45

Convencionalmente, el TPA en bruto se ha purificado tanto por conversión de un éster dimetilico como por disolución en agua con posterior hidrogenación sobre catalizadores de hidrogenación convencionales. Más recientemente se han usado tratamientos oxidantes secundarios para producir TPA de calidad polímero. Se desea minimizar la concentración de impurezas en las aguas madres y así facilitar la posterior purificación de TPA. En algunos casos no es posible producir un TPA de calidad polímero purificado, a menos que se utilicen algunos medios para eliminar impurezas de la corriente de aguas madres del oxidante.  
50  
55

El documento WO 9730963 (A1) desvela un procedimiento para la producción de un ácido carboxílico aromático que comprende oxidar un precursor del ácido carboxílico aromático en un medio de fase líquida acuosa que comprende un ácido carboxílico alifático inferior y en presencia de un sistema de catalizadores de metal pesado, sacar de la

mezcla de reacción una suspensión del ácido carboxílico aromático en aguas madres que comprenden principalmente el ácido alifático, someter la suspensión a una separación sólido-líquido para recuperar cristales de ácido carboxílico aromático, recircular una primera fracción de las aguas madres resultantes a la reacción de oxidación, concentrar una segunda fracción de las aguas madres separadas para eliminar ácido alifático y desechar 5 o procesar el residuo concentrado, caracterizado porque la segunda fracción de aguas madres se somete a separación sólido-líquido antes de la concentración de la misma.

El documento GB 2067563 (A) desvela un procedimiento para la síntesis de ácido tereftálico que comprende oxidar p-xileno con oxígeno en una disolución de ácido acético en presencia de un sistema de catalizadores, separar ácido 10 tereftálico sólido de las aguas de reacción madres, tratar las aguas madres para reducir el contenido de agua de las mismas y concentrar al menos una porción de las aguas resultantes para eliminar del 70 al 90 % del ácido acético 25 contenido en su interior, en el que dichas aguas madres concentradas se enfrían por debajo de WC para producir la precipitación de una fase sólida, la fase sólida se separa de la fase líquida restante que contiene impurezas orgánicas y al menos una porción de la fase sólida se recircula a la zona de síntesis; la fase líquida restante se 15 extrae con agua o disolución acuosa de ácido acético en presencia de un coadyuvante seleccionado de p-xileno, acetato de isobutilo y acetato de butilo secundario 30 para formar una fase pesada que se separa y al menos una porción de la fase pesada se recircula a la zona de síntesis.

Una técnica para la eliminación de impurezas de una corriente de recirculación comúnmente usada en la industria 20 del procesamiento químico es sacar o "purgar" alguna porción de la corriente de recirculación. Normalmente, la corriente de purga es simplemente desechada o, si está económicamente justificado, se somete a diversos tratamientos para eliminar impurezas no deseadas mientras que se recuperan componentes valiosos. Un ejemplo de este procedimiento es el documento nº U.S. 4.939.297. La cantidad de purga requerida para el control de impurezas es dependiente del procedimiento; sin embargo, una cantidad de purga igual al 10-40 % en peso de la corriente de 25 aguas madres del oxidante total es normalmente suficiente para producir TPA adecuado como materia primera para la fabricación comercial de polímero. En la producción de TPA, el porcentaje de purga de la corriente de aguas madres del oxidante necesaria para mantener concentraciones de impurezas aceptables, acoplado al valor económico del catalizador metálico y componentes de disolvente en la corriente de purga de oxidante, hacen que la simple deposición de la corriente de purga de oxidante sea económicamente poco atractiva. Así, existe la necesidad 30 de un procedimiento que recupere esencialmente todos los catalizadores metálicos valiosos y ácido acético contenido en la corriente de purga de oxidante mientras que se elimina una porción importante de las impurezas presentes en la corriente de purga de oxidante. El catalizador metálico puede recuperarse en una forma activa adecuada para la reutilización por recirculación directa a la etapa de oxidación de p-xileno.

35 Un beneficio de la presente invención es los ahorros de costes de energía y capital en comparación con el procedimiento de purga basado en la extracción previamente descrita.

Otro beneficio de la presente invención es su eficacia en comparación con los procedimientos de purga de extracción con respecto a la utilidad de la(s) corriente(s) de disolvente recirculada(s) al procedimiento de TPA. La 40 motivación primaria en un procedimiento de extracción de líquido se basa en la suposición de que la introducción de cualquier impureza aromática en un procedimiento de oxidación de p-xileno para producir ácido tereftálico tenga un efecto perjudicial sobre la calidad del polvo de ácido tereftálico (por ejemplo, color amarillo). Por tanto, se supuso que era necesaria una eliminación de amplio espectro de impurezas aromáticas, tal como se proporciona por la extracción de líquido, para lograr calidad de polvo de ácido tereftálico apropiada.

45 Sin embargo, en una realización de la presente invención se emplea un procedimiento relativamente simple que separa ácido benzoico de un disolvente acuoso. La eficiencia del procedimiento hacia ácido benzoico es alta, ya que el ácido benzoico es más volátil (una mayor presión de vapor) que la mayoría de las impurezas aromáticas identificadas en la producción de un ácido carboxílico, normalmente ácido tereftálico. Estas impurezas aromáticas 50 incluyen ácido trimelítico, ácido isoftálico, estilbenos y antraquinonas. Por tanto, es bastante sorprendente que la eliminación de un ácido benzoico en favor de las otras impurezas conocidas, que están inherentemente coloreadas, fuera suficiente para producir un ácido carboxílico, normalmente ácido tereftálico, de buena calidad.

### **RESUMEN DE LA INVENCION**

55 En una primera realización de la presente invención se proporciona un procedimiento para producir una corriente de ácido benzoico. El procedimiento comprende:

(a) someter una corriente de purga de oxidante a evaporación en una zona de evaporador principal para

producir una corriente de vapor y una suspensión de purga superconcentrada;

(b) filtrar la suspensión de purga superconcentrada en una zona de separación sólido-líquido para formar una torta de filtración y aguas madres en el que dicha zona de separación sólido-líquido comprende al menos un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en filtros de banda de presión, filtros prensa, centrífugas,

5

(c) lavar la torta de filtración con una alimentación de lavado en dicha zona de separación sólido-líquido para formar una torta lavada y un filtrado de lavado;

(d) someter las aguas madres a evaporación en una zona de evaporadores para formar un vapor rico en disolvente; y

10

(e) someter el vapor rico en disolvente a destilación en una zona de separación para formar una corriente rica en disolvente y una corriente rica en ácido benzoico.

En otra realización de la presente invención se proporciona un procedimiento para producir una corriente de ácido benzoico.

15

El procedimiento comprende:

(a1) someter una corriente de purga de oxidante a evaporación en una primera zona de evaporadores para producir una corriente de vapor y una suspensión de purga concentrada;

20

(a2) someter la suspensión de purga concentrada a evaporación en una segunda zona de evaporadores para formar una corriente rica en disolvente y una suspensión de purga superconcentrada;

(b) filtrar una suspensión de purga superconcentrada en una zona de separación sólido-líquido para formar una torta de filtración y aguas madres en el que dicha zona de separación sólido-líquido comprende al menos un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en filtros de banda de presión, filtros prensa, centrífugas,

25

(c) lavar la torta de filtración con una alimentación de lavado en la zona de separación sólido-líquido para formar una torta lavada y un filtrado de lavado; en el que la zona de separación sólido-líquido comprende al menos un dispositivo de filtración a presión;

(d) someter las aguas madres a evaporación en una zona de evaporadores para formar un vapor rico en disolvente; y

30

(e) someter el vapor rico en disolvente a destilación en una zona de separación para formar una corriente rica en disolvente y una corriente rica en ácido benzoico; en el que la corriente rica en ácido benzoico comprende al menos el 60 % en peso de ácido benzoico.

### 35 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra diferentes realizaciones de la invención en las que se muestra un procedimiento para recuperar ácido benzoico de una corriente **101** de purga de oxidante.

40

La Figura 2 ilustra una realización del procedimiento que se produce en la zona de separación sólido-líquido **151** en la que la zona de separación sólido-líquido comprende una zona de filtración **153**, una zona de lavado **155** y opcionalmente una zona de desagüe **157**.

La Figura 3 ilustra una realización de la invención en la que se utiliza un filtro de tambor rotatorio a presión en la zona de separación sólido-líquido.

45

La Figura 4 ilustra una realización de la invención en la que se muestra un procedimiento para recuperar ácido benzoico de una corriente de purga de oxidante **101**, y el procedimiento utiliza una zona de evaporador principal **125**.

La Figura 5 ilustra una realización no según la invención en la que se proporciona un procedimiento para la recuperación de ácido benzoico de una corriente que lleva ácido benzoico **347**.

### 50 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION:

En una realización de la presente invención se proporciona un procedimiento para separar ácido benzoico de una corriente de purga de oxidante **101** como se muestra en la Figura 1.

55 La etapa (a) comprende someter una corriente de purga de oxidante **101** a evaporación en una primera zona de evaporadores **121** para producir una corriente de vapor **104** y una suspensión de purga concentrada **105**.

En una realización de la invención, la corriente de purga de oxidante **101** se extrae de un procedimiento de síntesis oxidativa de ácido carboxílico. La corriente de purga de oxidante **101** sirve de corriente de alimentación al presente

procedimiento. En una realización de la invención, la corriente de purga de oxidante **101** comprende al menos un ácido carboxílico, al menos un disolvente, al menos un catalizador metálico e impurezas. Las impurezas comprenden al menos una impureza seleccionada del grupo que consiste en bromuros orgánicos, metales de corrosión, subproductos de oxidación de p-xileno e impurezas derivadas como resultado de impurezas en el p-xileno. Los bromuros orgánicos pueden usarse como promotores en la reacción de oxidación. Ejemplos de metales de corrosión son compuestos de hierro y cromo que inhiben, reducen o destruyen completamente la actividad del catalizador metálico. Aparte del catalizador y promotor, la corriente de purga de oxidante **101** también contiene subproductos e impurezas. Estos subproductos e impurezas se producen parcialmente a partir de impurezas menores presentes en la corriente de alimentación de p-xileno. Otras impurezas se producen debido a la oxidación incompleta de p-xileno, produciendo productos parcialmente oxidados. Todavía otros subproductos resultan de las reacciones secundarias de competición en la oxidación de p-xileno a ácido tereftálico.

Los ácidos carboxílicos incluyen cualquier ácido carboxílico aromático producido mediante oxidación controlada de un sustrato orgánico. Tales ácidos carboxílicos aromáticos incluyen compuestos con al menos un grupo ácido carboxílico unido a un átomo de carbono que es parte de un anillo aromático, preferentemente que tiene al menos 6 átomos de carbono, incluso más preferentemente que tiene solo átomos de carbono. Ejemplos adecuados de tales anillos aromáticos incluyen benceno, bifenilo, terfenilo, naftaleno, y otros anillos aromáticos condensados basados en carbono. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido benzoico, ácido p-toluico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido 2,5-difenil-tereftálico, y mezclas de los mismos.

Disolventes adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos, preferentemente que contienen 2 a 6 átomos de carbono, o ácido benzoico y mezclas de los mismos y mezclas de estos compuestos con agua. Preferentemente, el disolvente es ácido acético mezclado con agua en una relación de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 25:1, preferentemente entre aproximadamente 8:1 y aproximadamente 20:1. En toda la memoria descriptiva, ácido acético se referirá al disolvente. Sin embargo, debe apreciarse que también pueden utilizarse otros disolventes adecuados, tales como los desvelados previamente.

En la primera etapa del presente procedimiento, la corriente de purga de oxidante **101** se concentra mediante medios convencionales en una primera zona de evaporadores **121** que comprende al menos un evaporador para producir una corriente de vapor **104** y una suspensión de purga concentrada **105**. En una realización para la invención, el evaporador es operado a condiciones atmosféricas o ligeramente superatmosféricas, generalmente de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $1 \times 10^6$  Pa (10 atmósferas). La corriente de vapor **104** comprende en su mayoría agua y disolvente, y la suspensión de purga concentrada **105** comprende el resto del agua y disolvente no eliminado de la corriente de purga de oxidante **101**. Como se usa en el presente documento, "mayoría" significa más del 50 % en peso. En una realización de la invención, la evaporación elimina del 50 % en peso (porcentaje en peso) al 80 % en peso del disolvente y agua, normalmente ácido acético y agua, que están presentes en la corriente de purga de oxidante **101**.

La etapa (a1) comprende someter la suspensión de purga concentrada **105** a evaporación en una segunda zona de evaporadores **150** para producir una corriente rica en disolvente **144** y una suspensión de purga superconcentrada **145**.

En una realización de la invención, la segunda zona de evaporadores **150** comprende al menos un evaporador operado a condiciones de vacío. En una realización de la invención, la evaporación puede realizarse a una temperatura de 20 °C a 70 °C; otro intervalo es de 30 °C a 50 °C. En una realización de la invención, la combinación de evaporadores **121** y **150** opera de manera que concentren la corriente de purga de oxidante como se ha representado por la corriente **101** a una condición en la que del 75 % en peso al 99 % en peso del disolvente y agua, normalmente ácido acético y agua, se eliminan de la corriente de purga de oxidante **101** para producir la suspensión de purga superconcentrada **145**. En otra realización de la invención, otro intervalo para la operación de la combinación de evaporadores **121** y **150** opera de manera que concentren la corriente de purga de oxidante como se representa por la corriente **101** a una condición en la que del 85 % en peso al 99 % en peso del disolvente y agua, normalmente ácido acético y agua, se elimine de la corriente de purga de oxidante **101** para producir la suspensión de purga superconcentrada **145**.

En otra realización de la invención, la primera zona de evaporadores **121** y la segunda zona de evaporadores pueden combinarse en una zona de evaporador principal **125** como se muestra en la Figura 4. La zona de evaporador principal **125** comprende al menos un evaporador. El evaporador o evaporadores en la zona de evaporador principal **125** son operados a una temperatura y presión suficientes para eliminar al menos el 75 % en peso del disolvente y agua combinados de la corriente de purga de oxidante **101**. En otra realización de la invención,

el evaporador o evaporadores en la zona de evaporador principal **125** son operados a una temperatura y presión suficientes para eliminar al menos el 85 % en peso del disolvente y agua combinados de la corriente de purga de oxidante. En otra realización de la invención, el evaporador o evaporadores en la zona de evaporador principal **125** son operados a una temperatura y presión suficientes para eliminar al menos el 90 % en peso del disolvente y agua combinados de la corriente de purga de oxidante **101**. En otra realización de la invención, el evaporador o evaporadores en la zona de evaporador principal **125** son operados a una temperatura y presión suficientes para eliminar al menos el 95 % en peso del disolvente y agua combinados de la corriente de purga de oxidante.

Intervalos establecidos en la presente divulgación y las reivindicaciones que siguen deben entenderse que desvelan el intervalo entero específicamente y no solo el (los) punto(s) extremo(s). Por ejemplo, la divulgación del intervalo 0 a 10 debe considerarse específicamente que desvela 2, 2,5, 3,17 y todos los otros números incluidos y no solo 0 y 10.

En una realización de la invención, la condición de la suspensión de purga superconcentrada **145** puede ser como una mezcla de sólido-líquido con solo disolvente suficiente para proporcionar capacidad de bombeo.

La etapa (b) comprende filtrar la suspensión de purga superconcentrada **145** en una zona de separación sólido-líquido **151** para formar una torta de filtración **154** y aguas madres **147** en la que dicha zona de separación sólido-líquido comprende al menos un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en filtros de banda de presión, filtros prensa, centrífugas, filtros de hojas de presión y filtros de flujo cruzado.

La etapa (c) comprende lavar la torta de filtración **154** con una alimentación de lavado **149** en la zona de separación sólido-líquido **151** para formar una torta lavada **146** y un filtrado de lavado **148**; en la que la zona de separación sólido-líquido **151** comprende al menos un dispositivo de filtración a presión.

En una realización de la invención, la suspensión de purga superconcentrada **145** se introduce en la zona de separación sólido-líquido **151** en la que la zona de separación sólido-líquido comprende una zona de filtración **153**, una zona de lavado **155** y opcionalmente una zona de secado **157** como se muestra en la Figura 2. La zona de filtración **153** comprende una celda de filtración, o una serie de celdas de filtración, físicamente situadas para permitir que una torta de filtración **154** desarrolle una distribución a través del área de la celda de filtración para evitar o prevenir la entrada de la alimentación de lavado **149** a través de la torta de filtración **154**.

Adecuadamente, una torta de filtración **154** de al menos 0,64 cm (0,25 pulgadas) de profundidad a 20 cm (8 pulgadas) de profundidad, preferentemente al menos 1,3 cm (0,5 pulgada) de profundidad, más preferentemente al menos 3 cm (1 pulgada) de profundidad, e incluso más preferentemente aproximadamente 5 a aproximadamente 10 cm (2 a 4 pulgadas) de profundidad, se distribuye sobre el área de la celda de filtración. La torta lavada, **146**, puede recuperarse o adicionalmente tratarse, recircularse y/o enviarse a instalaciones de tratamiento de residuos.

Tras la obtención de una altura adecuada o preferida de la torta de filtración **154**, la torta de filtración **154** abandona la zona de filtración **153** que comprende un filtro o serie de filtros y entra en una zona de lavado **155** en la que la torta de filtración **154** se pone en contacto con una alimentación de lavado **149**. En una realización de la invención hay suficiente presión a través de la torta de filtración **154** para permitir un depósito o acumulación de la alimentación de lavado **149** sobre la torta de filtración **154** a una profundidad adecuada, preferentemente a una profundidad mínima de 0,64 cm (0,25 pulgadas). Un gradiente de presión de al menos 3,4 kPa (0,5 psi), preferentemente de  $3 \times 10^4$  Pa (5 psi) a  $45 \times 10^4$  Pa (65 psi), a través de la torta de filtración **154** y el depósito de alimentación de lavado **149** puede aplicarse para desplazar cualquier soluto en la torta de filtración **154** con la alimentación de lavado **149**.

Una profundidad de la torta de filtración **154** de al menos 1,3 cm (0,5 pulgadas) es adecuada para obtener una torta de filtración **154** de suficiente compacidad para proveer un vehículo de lavado, es decir, la torta de filtración **154**, de la que un filtrado de lavado **148** que contiene un soluto de la torta de filtración **154** puede eliminarse eficazmente por lavado con desplazamiento. Si la profundidad de la torta de filtración **154** es inferior a 0,64 cm (0,25 pulgadas), la entrada de la alimentación de lavado **149** en la torta de filtración **154** puede producirse produciendo lavado no uniforme de la torta de filtración **154**.

Debido a la pérdida de eficiencia en el lavado con desplazamiento de la torta de filtración **154**, se prefiere una profundidad mínima de la torta de filtración **154** de al menos 0,64 cm (0,25 pulgadas) de ácido tereftálico purificado.

Se requiere una altura mínima de líquido por encima de la superficie de la torta de filtración **154** para garantizar que se produce el lavado con desplazamiento. Esta altura debe ser suficiente para garantizar que la superficie de la torta

de filtración **154** se cubre completamente con alimentación de lavado **149**. Si la superficie de la torta de filtración **154** no es cubierta con la alimentación de lavado **149**, el evitar la alimentación de lavado **149** puede producirse sin desplazamiento adecuado del soluto en la torta de filtración **154**. Debido a irregularidades en la superficie de la torta de filtración **154** se prefiere una altura mínima de líquido de 0,64 cm (0,25 pulgadas) por encima de la superficie de la torta de filtración **154**.

Se ha encontrado que el desplazamiento del soluto de la torta de filtración **154** usando la alimentación de lavado **149** a alta presión permite una separación eficaz de metales de catalizador de la torta de filtración **154**. Otro beneficio de la alta presión es la reducción de la alimentación de lavado **149** requerida para recuperar cobalto como se muestra en los ejemplos.

La utilización de etapas añadidas en la zona de separación sólido-líquido **151** puede disminuir la cantidad de alimentación de lavado **149** requerida para reducir la cantidad total de catalizador metálico retenida en la torta de filtración **154**. Por tanto, es conveniente usar un número adecuado de etapas de lavado con desplazamiento positivo para minimizar la alimentación de lavado total **149** usada en el lavado con desplazamiento para reducir la necesidad de instalaciones de tratamiento de residuos aguas abajo.

Se entiende que múltiples etapas del procedimiento de lavado con desplazamiento pueden sustituir un procedimiento de lavado por sustitución de una única etapa en el que la cantidad de alimentación de lavado **149** es suficiente para obtener al menos el 80 % en peso de recuperación del catalizador metálico de la suspensión superconcentrada **145** con respecto a las aguas madres **147** y el filtrado de lavado **148**. Adicionalmente, un procedimiento que utiliza múltiples etapas de lavado en contracorriente puede ser útil si se determina que la reducción de la cantidad de alimentación de lavado **149** es ventajosa.

En el procedimiento de la presente invención, una suspensión de purga superconcentrada **145** se introduce en una o más de una serie de celdas de filtración físicamente situadas para permitir que se desarrolle una torta de filtración **154** de espesor requerido.

Tras la obtención de una altura mínima de la torta de filtración **154**, aproximadamente 0,64 cm a aproximadamente 10 cm (0,25 a 4 pulgadas), la torta de filtración **154** abandona el filtro o serie de filtros y entra en una zona de lavado **155** en la que la torta de filtración **154** se lava con una alimentación de lavado **149**. Entonces puede aplicarse presión a la alimentación de lavado **149** para desplazar el soluto (es decir, el líquido y cualquier compuesto disuelto tal como catalizador metálico en la torta de filtración) de la torta de filtración **154**. Tras el desplazamiento del soluto con la alimentación de lavado, la torta de filtración **154** puede descargarse de la zona de filtración **155** por cualquier medio adecuado, y repetirse el ciclo. En una realización de la invención, la relación de alimentación de lavado **149** con respecto a descarga de la torta de filtración **154** está dentro del intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 20:1 para reducir el nivel de catalizador metálico en la torta de filtración más del 95 % en peso.

Equipo para realizar el ciclo de lavado requerido puede comprender una serie de celdas de filtración mantenidas en una posición adecuada para permitir que se desarrolle un depósito de alimentación de lavado **149** sobre las celdas de filtración. En una realización de la invención, equipo adecuado puede comprender un filtro de presión de tambor rotatorio con múltiples celdas de filtración, ajustadas con medios para descargar la torta lavada **146** de las celdas de filtración. La torta de filtración **154** puede lavarse tantas veces como se requiera para desarrollar una concentración mínima de catalizador metálico en la torta lavada **146** antes de descargar la torta lavada **146** del dispositivo de filtro.

Un filtro de presión adecuado que puede adaptarse a los requisitos del presente procedimiento inventado es un filtro de presión de tambor rotatorio BHS-FEST™, BHS-WERK, Sonthofen, D-8972, Sonthofen, Alemania occidental, aunque pueden usarse otros filtros de presión que pueden realizar la operación requerida. Los dispositivos que pueden usarse en la zona de separación sólido-líquido incluyen **151** filtros de banda de presión, filtros prensa, centrífugas, filtros de hojas de presión y filtros de flujo cruzado. El filtro de presión puede operarse a una temperatura y presión suficientes para obtener al menos el 80 % en peso de recuperación del catalizador metálico del soluto de las aguas madres **147**. Preferentemente, el filtro de presión puede operarse a una temperatura de 25 °C a 160 °C, y una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósferas) a  $5 \times 10^6$  Pa (50 atmósferas).

En la operación del filtro BHS-FEST™, un tambor rotatorio contiene una serie de celdas de filtración localizadas en la periferia del tambor rotatorio. A medida que gira el tambor, las celdas de filtración reciben una suspensión de purga superconcentrada **145** y se forma una torta de filtración **154** a una profundidad requerida. Las aguas madres **147** se producen por filtración de la suspensión de purga superconcentrada **145**. Tras la rotación del tambor, la torta de filtración **154** entra en una zona de lavado **155** en la que se ha formado un depósito de alimentación de lavado **149** sobre la torta de filtración **154** a una profundidad requerida: la presión aplicada al depósito de alimentación de lavado

obliga al agua a pasar a través de la torta de filtración **154** para desplazar el soluto (con catalizador metálico disuelto) retenido en la suspensión de purga superconcentrada **145** para producir una torta lavada **146**. Tras la rotación adicional del tambor, el ciclo de lavado puede repetirse al menos tres veces más si fuera necesario en un modo en contracorriente, después de lo cual la presión del sistema se libera con disminución de la temperatura relacionada a condiciones ambientales. Opcionalmente, la torta lavada **146** puede desaguar en una zona de desagüe **157** con un vapor mediante el conducto **152** para producir una torta desaguada **159** y un vapor húmedo **160**. La torta desaguada resultante **159** puede entonces descargarse del tambor por cualquier medio convencional.

La Figura 3 ilustra una realización de la invención en la que un filtro de tambor rotatorio a presión se utiliza como dispositivo de filtración del procedimiento. En una realización de la invención, el filtro de presión de tambor rotatorio comprende una zona de filtración **153**, una zona de lavado **155**, opcionalmente, una zona de desagüe **157**, una zona de descarga **164** y una zona de lavado de telas **162**. La zona de lavado de telas mostrada en la Figura 3 es una realización de la invención en la que el filtro de tambor rotatorio a presión comprende una zona de lavado de telas **162** en la que los filtros se lavan después de la descarga de la torta desaguada **159**.

El filtrado de lavado **148** se produce por lavado con desplazamiento de la torta de filtración con la alimentación de lavado **149**. La torta de filtración **154** dentro de la zona de separación sólido-líquido **151** se somete a extracción de catalizador metálico por introducción de la alimentación de lavado **149** para formar el filtrado de lavado **148**. En una realización de la invención, al menos el 80 % en peso del catalizador metálico se recupera en el filtrado de lavado **148** y las aguas madres **147**. En una realización de la invención, al menos el 90 % en peso del catalizador metálico se recupera en el filtrado de lavado **148** y las aguas madres **147**. La alimentación de lavado **149** comprende agua y opcionalmente un disolvente de oxidación adicional.

Quizás lo más sorprendente utilizando agua como alimentación de lavado **149** a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 70 °C, preferentemente 30 °C a 50 °C, es que se retiene suficiente metal de corrosión en la torta desaguada **159** eliminándose la necesidad de eliminación de metal de corrosión por otros medios. La torta desaguada **159** que representa sólidos arrastrados del catalizador metálico puede desecharse del sistema.

La etapa (d) comprende someter las aguas madres **147** a evaporación en una zona de evaporadores **210** para producir una corriente de vapor rica en disolvente **202** y residuo de filtrado de lavado **201**.

La zona de evaporadores **210** comprende al menos un evaporador. En una realización de la invención, el evaporador opera a condiciones atmosféricas o ligeramente superatmosféricas, generalmente de aproximadamente  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a aproximadamente  $1 \times 10^6$  Pa (10 atmósferas). El vapor rico en disolvente **202** comprende la mayoría del agua y disolvente, y el residuo de filtrado de lavado **201** comprende el resto del agua y disolvente no eliminado de las aguas madres **147** y la mayoría del catalizador. La evaporación elimina del 90 % en peso al 99 % en peso del disolvente y agua de la corriente combinada en el conducto **147**, normalmente ácido acético y agua, que están presentes en el filtrado de lavado **148** y la mayoría del ácido benzoico en las aguas madres **147**. "Mayoría" como se usa en el presente documento significa más del 50 % en peso.

La etapa (e) comprende someter la corriente de vapor rica en disolvente **202** a destilación convencional en la zona de destilación **220** para formar una corriente rica en ácido benzoico **203** y una corriente rica en disolvente **204**.

La zona de separación **220** comprende al menos un separador líquido-vapor. En una realización de la invención, el separador opera a condiciones atmosféricas o ligeramente superatmosféricas, generalmente de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $1 \times 10^6$  Pa (10 atmósferas). El separador líquido-vapor comprende al menos una etapa teórica de equilibrio vapor-líquido. Ejemplos de separadores líquido-vapor incluyen condensadores ultrarrápidos y columnas de destilación.

En una realización de la invención, la corriente rica en benzoico **203** tiene más del 5 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** tiene más del 15 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** tiene más del 30 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** tiene más del 50 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** comprende de aproximadamente el 5 % en peso al 75 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** comprende de aproximadamente el 5 % en peso al 50 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** comprende de aproximadamente el 5 % en peso al 35 % en peso de ácido benzoico. En otra realización de la invención, la corriente rica en ácido benzoico **203** comprende de aproximadamente el 15 % en peso al 30 % en peso de ácido

benzoico.

La etapa (f) comprende opcionalmente recircular al menos una porción de la corriente rica en disolvente **204** de nuevo a un reactor de oxidación en un procedimiento de oxidación aromático.

5

Al menos una porción de la corriente rica en disolvente puede recircularse de nuevo a un reactor de oxidación en el procedimiento de oxidación. "Al menos una porción" puede significar al menos el 5 % en peso, al menos el 15 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 75 % en peso, o toda la corriente rica en disolvente **204** se recircula de nuevo a un reactor de oxidación.

10

Un ejemplo de un procedimiento de oxidación aromática se desvela en la solicitud de patente de EE.UU. 10/156.312.

Aunque la composición de las diversas corrientes en el procedimiento varía dependiendo de las condiciones del procedimiento, una composición típica de las corrientes, usando un modelo simulado por ordenador (ASPEN versión 12.1) del procedimiento, se muestra en las Tablas 1a y 1b. En las Tablas 1a y 1b, los componentes se muestran en la columna izquierda, y la cantidad de estos componentes en cada corriente en la Figura 1 se muestra en el número de columna correspondiente al número de corriente en la Figura 1.

En otra realización se proporciona un procedimiento como se muestra en la Figura 5, que no es según la invención.

20

Tabla 1A

SIMULACIÓN CON ASPEN DEL PROCEDIMIENTO							
	101 % EN MASA	104 % EN MASA	105 % EN MASA	144 % EN MASA	145 % EN MASA	146 % EN MASA	147 % EN MASA
AGUA	7,7	8,9	4,3	6,0	2,7	20,0	3,5
ÁCIDO ACÉTICO	88,4	91,1	80,2	94,0	66,7	0,0	86,6
ÁCIDO TEREFTHÁLICO	2,9	0,0	11,4	0,0	22,7	74,0	2,3
OTROS EXTRACTOS ORGÁNICOS	0,6	0,1	2,0	0,0	4,0	5,9	3,1
ÁCIDO BENZOICO	0,3	0,0	1,1	0,0	2,1	0,0	2,8
METALES Y COMPLEJO DE BROMO	0,2	0,0	0,9	0,0	1,8	0,1	1,7
FLUJO TOTAL kg/h	10000	7500	2500	1241	1259	351	894
TEMPERATURA °C	121,2	123,5	123,5	49,4	49,4	83,0	49,4

Tabla 1B

	148 % EN MASA	149 % EN MASA	201 % EN MASA	202 % EN MASA	203 % EN MASA	204 % EN MASA
AGUA	89,8	100,0	0,0	3,7	1,2	3,9
ÁCIDO ACÉTICO	8,1	0,0	1,7	91,7	47,0	94,4
ÁCIDO TEREFTHÁLICO	0,7	0,0	40,2	0,0	0,0	0,0
OTROS EXTRACTOS ORGÁNICOS	0,3	0,0	27,1	1,6	20,3	0,5
ÁCIDO BENZOICO	0,3	0,0	0,7	2,9	31,5	1,2
METALES Y COMPLEJO DE BROMO	0,9	0,0	30,2	0,0	0,1	0,0
FLUJO TOTAL kg/h	801	787	51	843	48	795
TEMPERATURA °C	60,0	70,9	272,1	272,1	159,5	159,5

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir una corriente rica en ácido benzoico, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (a) someter una corriente de purga de oxidante a evaporación en una zona de evaporador principal para producir una corriente de vapor y una suspensión de purga superconcentrada;
- (b) filtrar dicha suspensión de purga superconcentrada en una zona de separación sólido-líquido para formar una torta de filtración y aguas madres en el que dicha zona de separación sólido-líquido comprende al menos
- 10 un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en filtros de banda de presión, filtros prensa, centrífugas, filtros de hojas de presión y filtros de flujo cruzado;
- (c) lavar dicha torta de filtración con una alimentación de lavado en dicha zona de separación sólido-líquido para formar una torta lavada y un filtrado de lavado;
- (d) someter dichas aguas madres a evaporación en una zona de evaporadores para formar un vapor rico en
- 15 disolvente; y
- (e) someter dicho vapor rico en disolvente a destilación en una zona de separación para formar una corriente rica en disolvente y dicha corriente rica en ácido benzoico.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que del 50 % en peso al 80 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a).
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que del 75 % en peso al 99 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a).
- 25 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que del 85 % en peso al 99 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a).
5. El procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que dicha alimentación de lavado se añade a dicha zona de separación sólido-líquido a un intervalo de temperatura de 20 °C a 100 °C.
- 30 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha alimentación de lavado se añade a dicha zona de separación sólido-líquido a un intervalo de temperatura de 30 °C a 50 °C.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha corriente rica en ácido benzoico
- 35 comprende ácido benzoico en una cantidad superior al 30 % en peso.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha zona de evaporador principal comprende al menos un evaporador operado a una temperatura de 20 °C a 70 °C.
- 40 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha zona de separación sólido-líquido comprende al menos un dispositivo de filtración a presión.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho dispositivo de filtración a presión opera a una temperatura entre 25 °C y 160 °C.
- 45 11. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho dispositivo de filtración a presión opera a una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $5 \times 10^6$  Pa (50 atmósferas).
12. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho dispositivo de filtración a presión
- 50 comprende al menos una celda de filtración y, en el que al menos una celda de filtración acumula al menos 0,64 cm (0,25 pulgadas) de profundidad de dicha torta de filtración.
13. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho dispositivo de filtración a presión
- 55 comprende al menos una celda de filtración y, en el que al menos una celda de filtración acumula al menos 1,3 cm (0,5 pulgadas) de profundidad de dicha torta de filtración.
14. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho dispositivo de filtración a presión
- comprende al menos una celda de filtración y, en el que al menos una celda de filtración acumula al menos 3 cm (1 pulgada) de profundidad de dicha torta de filtración.

15. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicha alimentación de lavado forma un depósito sobre dicha torta de filtración que tiene al menos 0,64 cm (0,25 pulgadas) de profundidad.
- 5 16. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho dispositivo de filtración a presión opera a una temperatura entre 25 °C y 160 °C
17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho dispositivo de filtración a presión opera a una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $5 \times 10^5$  Pa (50 atmósferas).
- 10 18. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que dicho secado produce dicha torta desaguada que tiene un contenido de humedad del 10 % en peso al 50 % en peso.
19. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho dispositivo de filtración a presión es un filtro de tambor rotatorio a presión.
- 15 20. El procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicho filtro de tambor rotatorio a presión se opera a una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $5 \times 10^5$  Pa (5 atmósferas).
- 20 21. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho lavado es a contracorriente.
22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende:
- (a1) someter la corriente de purga de oxidante a evaporación en una primera zona de evaporadores para producir una corriente de vapor y una suspensión de purga concentrada; y
- (a2) someter dicha suspensión de purga concentrada a evaporación en una segunda zona de evaporadores para formar una corriente rica en disolvente y la suspensión de purga superconcentrada.
- 25 23. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que del 50 % en peso al 80 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a).
- 30 24. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que del 75 % en peso al 99 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a) y etapa (b) combinadas.
- 35 25. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que del 85 % en peso al 99 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a) y etapa (b) combinadas.
26. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que del 90 % en peso al 99 % en peso de dicho disolvente y agua se elimina de dicha corriente de purga de oxidante en la etapa (a) y etapa (b) combinadas.
- 40 27. El procedimiento según las reivindicaciones 22, 23, 24 ó 25, en el que dicha alimentación de lavado se añade a dicha zona de separación sólido-líquido a un intervalo de temperatura de 20 °C a 100 °C.
28. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicha alimentación de lavado se añade a dicha zona de separación sólido-líquido a un intervalo de temperatura de 30 °C a 50 °C.
- 45 29. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicha corriente rica en ácido benzoico comprende ácido benzoico en una cantidad superior al 30 % en peso.
- 50 30. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicha segunda zona de evaporadores comprende un evaporador operado a una temperatura de 20 °C a 70 °C.
31. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicha segunda zona de evaporadores comprende al menos un evaporador que opera a condiciones de vacío.
- 55 32. El procedimiento según la reivindicación 30, en el que dicha segunda zona de evaporadores comprende un evaporador que opera a condiciones de vacío.
33. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicho al menos un dispositivo es un dispositivo

de filtración a presión y dicho dispositivo de filtración a presión opera a una temperatura entre 25 °C y 160 °C.

34. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicho al menos un dispositivo es un dispositivo de filtración a presión y dicho dispositivo de filtración a presión opera a una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $5 \times 10^6$  Pa (50 atmósferas).
35. El procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que dicho dispositivo de filtración a presión comprende al menos una celda de filtración y, en el que al menos una celda de filtración acumula al menos 0,64 cm (0,25 pulgadas) de profundidad de dicha torta de filtración.
- 10 36. El procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que dicho dispositivo de filtración a presión comprende al menos una celda de filtración y, en el que al menos una celda de filtración acumula al menos 1,3 cm (0,5 pulgadas) de profundidad de dicha torta de filtración.
- 15 37. El procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que dicho dispositivo de filtración a presión comprende al menos una celda de filtración y, en el que al menos una celda de filtración acumula al menos 3 cm (1 pulgadas) de profundidad de dicha torta de filtración.
38. El procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que dicha alimentación de lavado forma un  
20 depósito sobre dicha torta de filtración que tiene al menos 0,64 cm (0,25 pulgadas) de profundidad.
39. El procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que dicho dispositivo de filtración a presión opera a una temperatura entre 25 °C y 160 °C.
- 25 40. El procedimiento según la reivindicación 39, en el que dicho dispositivo de filtración a presión opera a una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $5 \times 10^6$  Pa (50 atmósferas).
41. El procedimiento según la reivindicación 40, en el que dicho desagüe produce dicha torta desaguada que tiene un contenido de humedad del 10 % en peso al 50 % en peso.
- 30 42. El procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que dicho dispositivo de filtración a presión es un filtro de tambor rotatorio a presión.
43. El procedimiento según la reivindicación 42, en el que dicho filtro de tambor rotatorio a presión opera a  
35 una presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 atmósfera) a  $5 \times 10^5$  Pa (5 atmósferas).

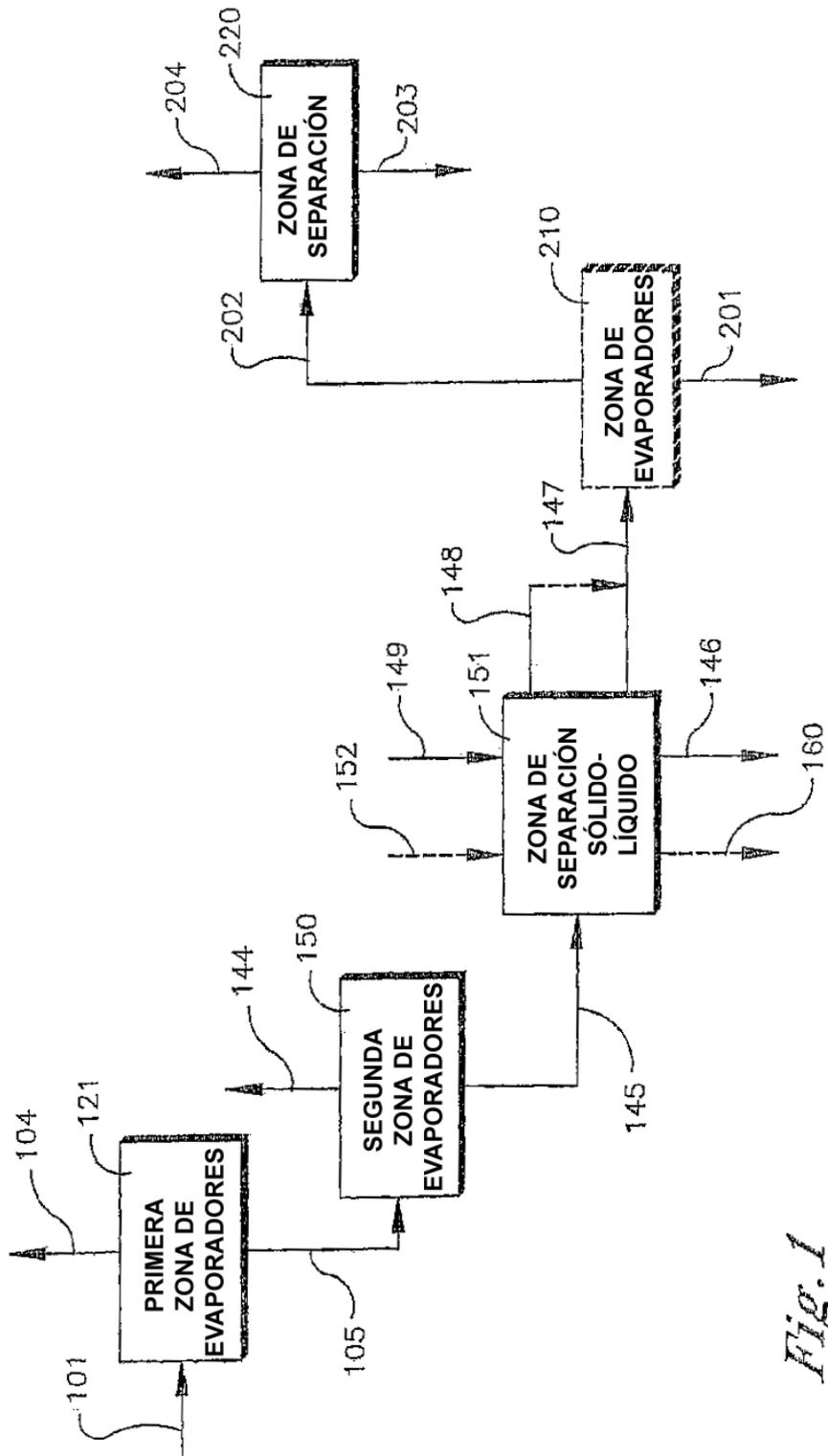
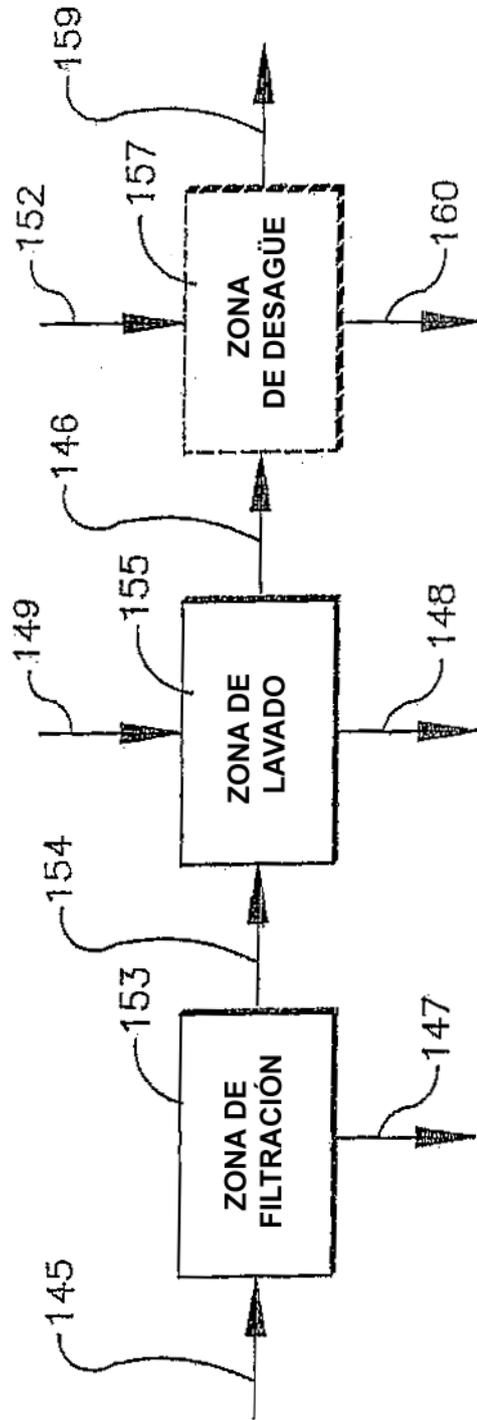
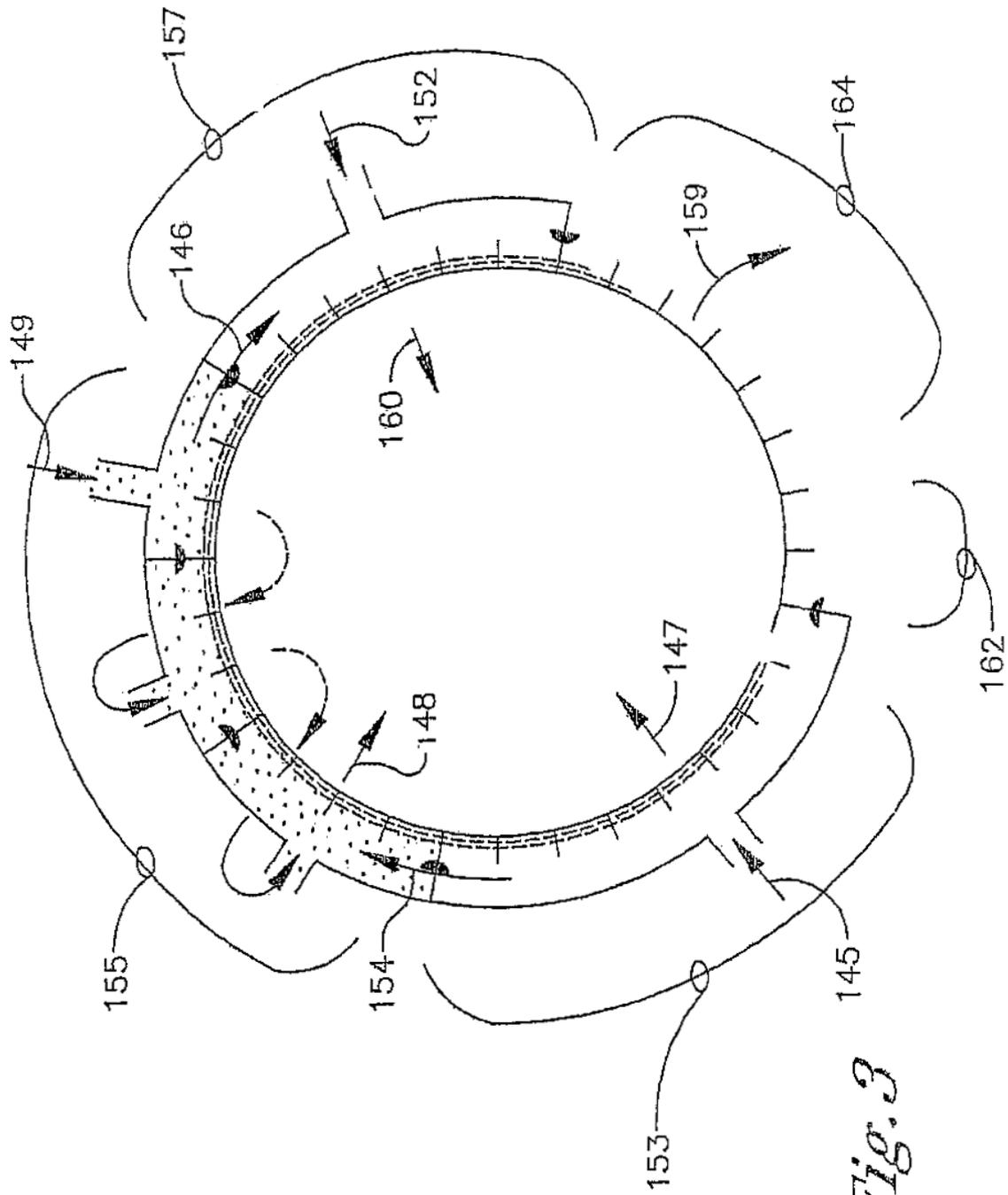


Fig. 1



*Fig. 2*



*Fig. 3*

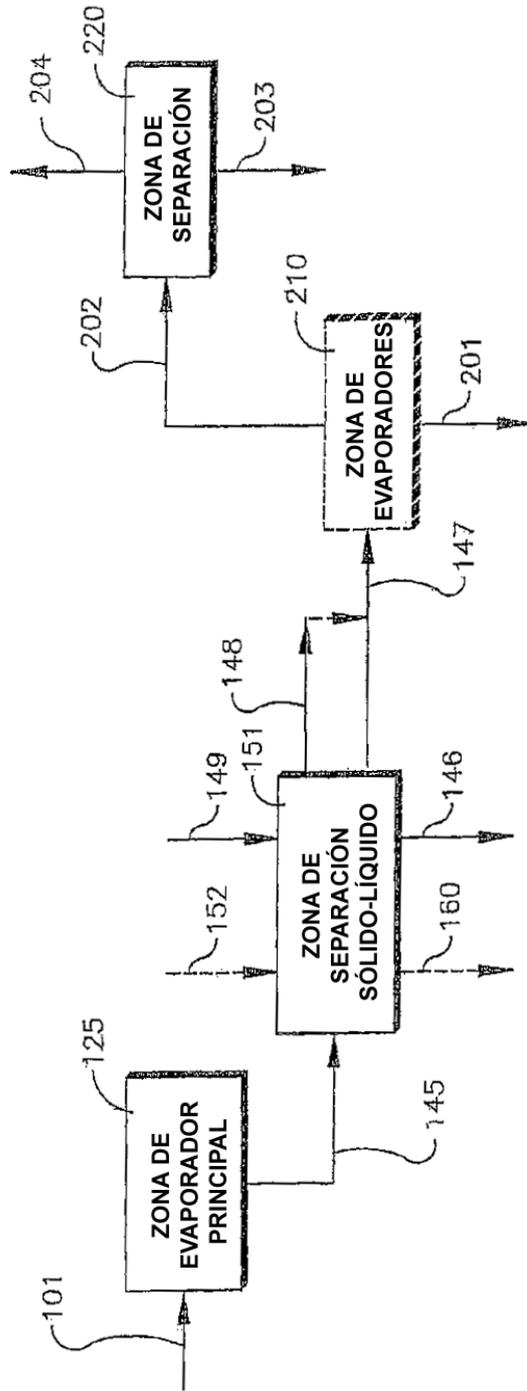
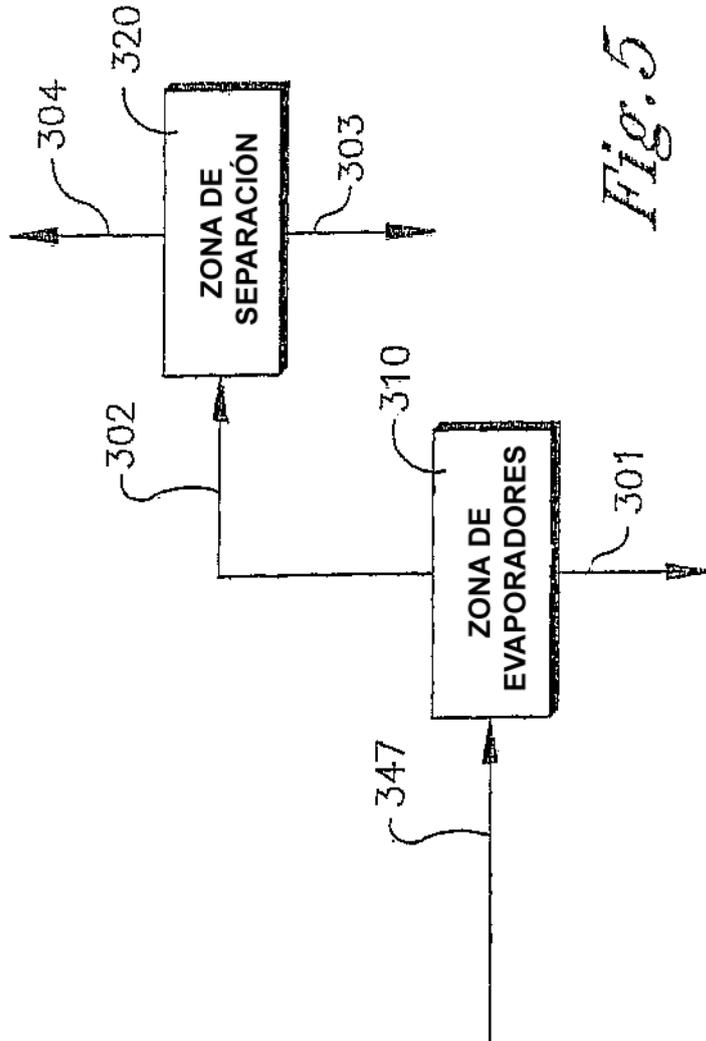


Fig. 4



*Fig. 5*