(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 472 327**

(51) Int. CI.:

C07C 51/265 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
C07C 51/47 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2007 E 07850255 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2093210**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de ácido tereftálico**

(30) Prioridad:

11.12.2006 JP 2006333240

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2014

(73) Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (33.3%)
5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO 100-8324, JP;
TOYOBO CO., LTD. (33.3%) y
MIZUSHIMA AROMA COMPANY, LTD. (33.3%)

(72) Inventor/es:

ZAIMA, FUMIYA;
INARI, MASATO;
FUJITA, HIDEAKI y
NAMIKI, NOBUO

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

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 producción de ácido tereftálico

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir ácido tereftálico. El ácido tereftálico se emplea eficazmente como, por ejemplo, un material de partida para poli(tereftalato de etileno).

Antecedentes de la técnica

Generalmente, se produce ácido tereftálico a través de reacción de oxidación en fase líquida de un compuesto de p-fenileno (por ejemplo, p-xileno) en ácido acético que sirve como disolvente en presencia de un catalizador (por ejemplo, cobalto o manganeso), o en presencia de un catalizador junto con un promotor (por ejemplo, un compuesto de bromo o acetaldehído). Una suspensión que contiene ácido tereftálico bruto producida a través de tal reacción de oxidación en fase líquida se somete generalmente a cristalización a presión ambiental y temperatura reducida, seguido por separación sólido-líquido.

Las aguas madres recuperadas a través de la separación sólido-líquido contienen componentes de catalizador útiles derivados del catalizador tales como iones bromuro e iones de metales pesados, y un procedimiento industrial requiere el reciclaje de estos componentes de catalizador para la reducción del coste de producción. En el método de reciclaje más conveniente, se devuelven las aguas madres, tal como están, a y se reutilizan en el sistema de reacción. Sin embargo, tal como se ha conocido, puesto que las aguas madres contienen, por ejemplo, diversas impurezas orgánicas producidas como subproductos a través de la reacción de oxidación en fase líquida, e impurezas inorgánicas derivadas de la corrosión del aparato empleado, cuando las aguas madres se reutilizan tal como están en el sistema de reacción, la concentración de estas impurezas aumenta gradualmente en el sistema de reacción, y un aumento en la concentración de impurezas más allá de un nivel predeterminado afecta de manera adversa a la reacción de oxidación en fase líquida. Por ejemplo, en el caso de la producción de ácido tereftálico, las aguas madres se devuelven generalmente al sistema de reacción en una proporción del 70 al 98%, y la porción restante (del 2 al 30%) de las aguas madres (es decir, una porción de las aguas madres que no se reutiliza en el sistema de reacción) se alimenta a una etapa de recuperación de ácido acético que sirve como disolvente. En vista de lo anterior, se han propuesto diversos métodos para recuperar componentes de catalizador a partir de las aguas madres alimentadas a una etapa de recuperación de ácido acético de este tipo, y reutilizar los componentes de catalizador.

Por ejemplo, tales métodos conocidos incluyen un método en el cual se añaden agua y una sal de carbonato de metal alcalino a un residuo obtenido a través de la recuperación de un disolvente a partir de unas aguas madres, para provocar de ese modo que un componente de catalizador en forma de sal de carbonato precipite, y se disuelve el componente de catalizador en una cantidad predeterminada de ácido acético que sirve como disolvente, y se reutiliza para la reacción (véase el documento de patente 1); y un método en el que se añaden el ácido oxálico y un hidróxido de metal alcalino a unas aguas madres, para provocar de ese modo que un componente de catalizador en forma de sal de oxalato precipite, y el componente de catalizador se disuelve en ácido acético que sirve como disolvente, seguido por oxidación para la recuperación del componente de catalizador (véase el documento de patente 2). También se han conocido métodos para recuperar un componente de catalizador a partir de unas aguas madres mediante el uso de una resina de intercambio aniónico (véanse los documentos de patente 3 a 11), que incluye un método en el que se expone una resina de intercambio aniónico de tipo ion bromuro a unas aguas madres para la adsorción de iones cobalto e iones manganeso sobre la resina, se hacen pasar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 2% en masa y agua a través de la resina, para recuperar de ese modo iones cobalto e iones manganeso a través de elución, se expone una resina de intercambio aniónico débilmente básica de tipo ion monocarboxilato alifático inferior a un eluato obtenido a través de la adsorción mencionada anteriormente para la adsorción de iones bromuro e iones níquel sobre la resina, y se hacen pasar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 2% en masa y agua a través de la resina, para recuperar de ese modo iones bromuro e iones níquel a través de elución (véase el documento de patente 3); un método en el que la concentración de cobalto y la razón bromo/cobalto de las aguas madres se regulan respectivamente de manera que se encuentren dentro de intervalos específicos, seguido por adsorción de cobalto y bromo sobre una resina de intercambio aniónico fuertemente básica, y se eluyen cobalto y bromo de la resina de intercambio aniónico fuertemente básica con ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 10% en masa o más, para recuperar de ese modo un catalizador de cobalto (véase el documento de patente 4); un método en el que se provoca que se adsorban juntos iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro sobre una resina de intercambio aniónico que contiene un anillo de piridina que sirve como grupo de intercambio iónico, y se recuperan estos iones a través de elución mediante una técnica conocida (véanse los documentos de patente 5 y 12); y un método en el que se recupera un componente de catalizador a partir de unas aguas madres mediante el uso de una resina de quelato de tipo intercambio aniónico (véase el documento de patente 7).

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º S48-066090

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º H02-203939

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º S53-104590

Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º S53-133574

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º S53-102290

Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º H10-015390

Documento de patente 7: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º H11-152246

Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (*kokai*) n.º 2002-012573

Documento de patente 9: Memoria descriptiva de la patente estadounidense n.º 4162991

Documento de patente 10: Memoria descriptiva de la patente estadounidense n.º 4238294

Documento de patente 11: Publicación de patente japonesa *Kohyo* n.º 2003-507160

Documento de patente 12: Documento EP 0902 004 A2

Descripción de la invención

Problemas que van a solucionarse mediante la invención

El método descrito en el documento de patente 1 ó 2 requiere, por ejemplo, una sal de carbonato de metal alcalino o ácido oxálico en una cantidad equivalente a o mayor que la de un metal catalítico, y por tanto es desventajoso económicamente. Además, el método requiere un procedimiento complicado y una gran cantidad de trabajo para la recuperación de un componente de catalizador en forma de sal de carbonato o sal de oxalato, lo que no se prefiere.

Las resinas de intercambio aniónico descritas en los documentos de patente 3 a 6 y 8 a 11 muestran una baja resistencia al calor (límite de temperatura permisible: de 80 a 100ºC), y por tanto pueden experimentar degradación química (reducción en la capacidad de intercambio) o degradación física (por ejemplo, rotura de la resina) dependiendo de la temperatura de las aguas madres que se han hecho pasar a través de las resinas, lo que no se prefiere. Cuando se emplea una resina de intercambio aniónico que contiene anillo de piridina descrita en el documento de patente 5, la elución de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro adsorbidos sobre la resina requiere un líquido que contiene, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido alquilsulfúrico o iones hidróxido, y, en la práctica, se encuentran dificultades en la reutilización del líquido así recuperado tal como está en el sistema de reacción.

El método descrito en el documento de patente 7 emplea una “resina de quelato” de tipo de intercambio aniónico, y es ventajoso porque, a diferencia del caso de la resina de intercambio aniónico que contiene anillo de piridina descrito en el documento de patente 5, los iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro adsorbidos sobre la resina de quelato pueden eluirse con ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa. Sin embargo, cuando las aguas madres recuperadas a través del método de la presente invención (es decir, las aguas madres recuperadas a través de la separación sólido-líquido de una suspensión producida mediante reacción de oxidación en fase líquida de un compuesto de p-fenileno) se hacen pasar a través de la resina de quelato, se adsorbe una mezcla de ácido carboxílico que se ha producido como subproducto (a continuación en el presente documento puede denominarse “mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto”) sobre la resina de quelato y, tras la elución de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro, se eluye la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto y se recupera junto con estos iones. Cuando aumenta la concentración de la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto de las aguas madres, se desactiva el catalizador, y se reduce el rendimiento de la reacción. Por tanto, aún no se ha puesto en práctica un método de recuperación de catalizador que emplee la resina de quelato de tipo intercambio aniónico a una escala industrial.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención para solucionar los problemas mencionados anteriormente es proporcionar un método para producir, de una manera ventajosa industrialmente, ácido tereftálico mediante el uso de una resina de quelato específica al mismo tiempo que se suprime el aumento en la concentración de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto en un sistema de reacción y unas aguas madres.

Medios para solucionar los problemas

Con el fin de conseguir el objeto mencionado anteriormente, los presentes inventores han realizado estudios extensos, y como resultado han descubierto que, en la producción de ácido tereftálico, cuando se recuperan componentes de catalizador a partir de unas aguas madres mediante el uso de una resina de quelato de tipo

intercambio aniónico que contiene anillo de piridina a través de la serie de las etapas descritas a continuación (1) a (4), pueden separarse iones de metales pesados e iones bromuro (es decir, componentes de catalizador) de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto e, incluso en el caso en el que se lleva a cabo de manera continua la reacción de oxidación en fase líquida, puede suprimirse el aumento en la concentración de la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto en el sistema de reacción y las aguas madres, y por tanto los componentes de catalizador pueden recuperarse y reutilizarse un número máximo de veces en la reacción de oxidación en fase líquida sin desactivarse. La presente invención se ha logrado basándose en este hallazgo.

Por consiguiente, la presente invención proporciona:

[1] un método para producir ácido tereftálico, caracterizado porque comprende:

someter un compuesto de p-fenileno a reacción de oxidación en fase líquida mediante el uso de un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene al menos un compuesto de metal pesado y un compuesto de bromo, y ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa, para producir de ese modo una suspensión;

regular la temperatura de la suspensión a de 35 a 140ºC, para provocar de ese modo que el ácido tereftálico precipite;

extraer el ácido tereftálico a través de separación sólido-líquido para recuperar de ese modo unas aguas madres; y

recuperar el catalizador de las aguas madres a través de una serie de las siguientes etapas de (1) a (4) para reutilizar al menos una porción del catalizador en la reacción de oxidación en fase líquida:

(1) una etapa de adsorción que incluye regular la razón “cantidad en moles de iones bromuro en las aguas madres/cantidad total en moles de iones de metales pesados en las aguas madres” a de 0,6 a 3, y entonces exponer las aguas madres a una resina de quelato que contiene anillo de piridina que se ha calentado hasta de 35 a 140ºC, de modo que la resina adsorbe iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, y también adsorbe una mezcla de ácido carboxílico que se ha producido como subproducto a través de la reacción de oxidación en fase líquida (a continuación en el presente documento la mezcla de ácido carboxílico se denominará “mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto”),

(2) una etapa de elución (A) de exponer ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa a la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de adsorción, produciendo de ese modo un eluato que contiene la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto,

(3) una etapa de elución (B) de exponer agua o ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 20% en masa o más a la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de elución (A), produciendo de ese modo un eluato que contiene iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, y

(4) una etapa de desplazamiento de exponer ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa a la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de elución (B), que sirve como líquido de desplazamiento, regenerando de ese modo la resina;

[2] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en [1] anteriormente, en el que se recupera ácido acético acuoso a partir de las aguas madres que han experimentado la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento, y el ácido acético acuoso recuperado se reutiliza en la reacción de oxidación en fase líquida como al menos una porción de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa;

[3] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en [1] ó [2] anteriormente, en el que se recupera ácido acético acuoso a partir de las aguas madres que han experimentado la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento, y el ácido acético acuoso recuperado se reutiliza en la etapa de elución (A) como al menos una porción de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa;

[4] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [3] anteriormente, en el que se recupera ácido acético acuoso a partir de las aguas madres que han experimentado la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento, y el ácido acético acuoso recuperado se reutiliza en la etapa de desplazamiento como líquido de desplazamiento;

[5] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [4] anteriormente, en el que el eluato obtenido a través de la etapa de elución (B) se devuelve a la reacción de oxidación en fase líquida, y se reutiliza como al menos una porción del catalizador;

[6] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [5] anteriormente, en el que una resina de quelato que contiene anillo de piridina regenerada que se ha obtenido a través de la etapa de desplazamiento en la etapa de adsorción se reutiliza como resina de quelato que contiene anillo de piridina;

[7] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [6] anteriormente, en el que el ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa y empleado en la etapa de elución (A) contiene iones bromuro en una cantidad de 1 a 1.000 ppm en masa;

[8] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [7] anteriormente, en el que el ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa y empleado en la etapa de desplazamiento como líquido de desplazamiento contiene iones bromuro en una cantidad de 1 a 1.000 ppm en masa;

[9] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [8] anteriormente, en el que, en la etapa de adsorción, se regula la razón “cantidad en moles de iones bromuro en las aguas madres/cantidad total en moles de iones de metales pesados en las aguas madres” a de 1,6 a 2,5; y

[10] el método para producir ácido tereftálico tal como se describió en uno cualquiera de [1] a [9] anteriormente, en el que cuando Q representa la cantidad total (g) de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa suministrada en la etapa de elución (A), y V representa el volumen (ml) de una capa de resina de quelato que contiene anillo de piridina, la razón Q/V es de 0,5 a 10.

Efectos de la invención

En el método para producir ácido tereftálico, una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto puede separarse eficazmente de iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, y los iones bromuro e iones de metales pesados así recuperados pueden reutilizarse, tal como están, como catalizador en la reacción de oxidación en fase líquida. Por tanto, puede producirse ácido tereftálico de manera estable de una manera más ventajosa económicamente al mismo tiempo que se mantiene un rendimiento de reacción alto a lo largo de un periodo de tiempo largo.

Breve descripción del dibujo

[Figura 1] La figura 1 muestra un procedimiento a modo de ejemplo para producir ácido tereftálico.

Descripción de los números de referencia

1: Reactor

2: Etapa de cristalización

3: Separador sólido-líquido

4: Tanque de recepción de aguas madres

5: Columna de resina de quelato que contiene anillo de piridina

6: Tanque de ácido bromhídrico

7: Tanque para almacenar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa (también denominado “tanque de líquido de desplazamiento”)

8: Tanque para almacenar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 35% en masa

9: Tanque de producto intermedio

10: Tanque de material de partida

11: Conducto para la torta de cristales de ácido tereftálico bruto

12: Conducto para las aguas madres

13: Conducto para el ácido bromhídrico

14: Conducto para las aguas madres preparadas

15: Conducto sobre la columna

16: Conducto bajo la columna

17: Conducto para líquido purgado

18: Conducto para ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa (también denominado “conducto de líquido de desplazamiento”)

19: Conducto para ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 35% en masa

20: Conducto para el líquido de catalizador recuperado

21: Conducto para el líquido de catalizador recuperado

22: Conducto para la mezcla de material de partida

Mejor modo para llevar a cabo la invención

En la presente invención, en primer lugar, se somete un compuesto de p-fenileno a reacción de oxidación en fase líquida mediante el uso de un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene al menos un compuesto de metal pesado y un compuesto de bromo, y ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa (preferiblemente del 1 al 12% en masa, más preferiblemente del 1 al 9% en masa), para producir de ese modo una suspensión (a continuación en el presente documento la suspensión así obtenida puede denominarse “suspensión de reacción de oxidación”). Tal como se usa en el presente documento, el término “compuesto de p-fenileno” se refiere a un compuesto de fenileno que tiene sustituyentes en las posiciones 1 y 4 del anillo de benceno. Los ejemplos de un sustituyente de este tipo incluyen grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo y butilo. Un compuesto de p-fenileno particularmente preferido es p-xileno.

Al menos uno de un compuesto de cobalto y un compuesto de manganeso se emplea esencialmente como compuesto de metal pesado (es decir, un componente de catalizador), y opcionalmente, por ejemplo, puede emplearse un compuesto de níquel, un compuesto de cerio o un compuesto de zirconio junto con un compuesto de metal pesado esencial de este tipo. Los ejemplos del compuesto de cobalto, compuesto de manganeso, compuesto de níquel, compuesto de cerio y compuesto de zirconio incluyen sales de ácidos orgánicos, hidróxidos, haluros y carbonatos de los metales respectivos. Particularmente, se emplean preferiblemente sales de ácido acético y bromuros de los metales respectivos. Los ejemplos específicos de un compuesto de metal pesado de este tipo incluyen acetato de cobalto, hidróxido de cobalto, fluoruro de cobalto, cloruro de cobalto, bromuro de cobalto, yoduro de cobalto, carbonato de cobalto, acetato de manganeso, hidróxido de manganeso, fluoruro de manganeso, cloruro de manganeso, bromuro de manganeso, yoduro de manganeso, carbonato de manganeso, acetato de níquel, hidróxido de níquel, fluoruro de níquel, cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, carbonato de níquel, acetato de cerio, hidróxido de cerio, fluoruro de cerio, cloruro de cerio, bromuro de cerio, yoduro de cerio, carbonato de cerio, acetato de zirconio, hidróxido de zirconio, fluoruro de zirconio, cloruro de zirconio, bromuro de zirconio, yoduro de zirconio y carbonato de zirconio.

No se impone ninguna limitación particular sobre el compuesto de bromo empleado como componente de catalizador, siempre que se disuelva en ácido acético acuoso y genere iones bromuro en el sistema de reacción. Los ejemplos del compuesto de bromo incluyen compuestos de bromo inorgánicos tales como bromuro de hidrógeno, bromuro de sodio y bromuro de cobalto; y compuestos de bromo orgánicos tales como ácido bromoacético y tetrabromoetano. De estos, se emplean preferiblemente bromuro de hidrógeno, bromuro de cobalto y bromuro de manganeso. Más preferiblemente, se emplea ácido bromhídrico preparado disolviendo bromuro de hidrógeno en una disolución acuosa.

La reacción de oxidación en fase líquida se realiza preferiblemente de 160 a 230ºC, más preferiblemente de 180 a 210ºC. Cuando la temperatura de reacción se encuentra dentro del intervalo anterior, puede reducirse la cantidad de un producto intermedio de reacción que queda en la suspensión de reacción de oxidación, y se evita la pérdida excesiva de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa (es decir, un disolvente) mediante combustión. No se impone ninguna limitación particular sobre la presión de reacción, siempre que el sistema de reacción pueda mantenerse en una fase líquida a la temperatura de reacción mencionada anteriormente. Generalmente, la presión de reacción es preferiblemente de 0,78 a 3,04 MPa, más preferiblemente de 0,98 a 1,86 MPa.

Los ejemplos de un gas que contiene oxígeno molecular incluyen aire, gas oxígeno diluido con un gas inerte y aire enriquecido con oxígeno. Generalmente, se prefiere aire, desde el punto de vista de facilidad y coste.

Preferiblemente, la suspensión de reacción de oxidación obtenida a través de la reacción de oxidación en fase líquida mencionada anteriormente se alimenta al reactor posterior conectado en serie, para completar meticulosamente la reacción de oxidación mediante el uso de un gas que contiene oxígeno molecular.

La suspensión de reacción de oxidación así obtenida se somete a reducción de presión y enfriamiento (de 35 a 140ºC) a través de evaporación ultrarrápida en una o más fases en una etapa de cristalización empleando uno o más tanques de cristalización, para cristalizar de ese modo meticulosamente ácido tereftálico bruto, y entonces la suspensión se alimenta al separador sólido-líquido descrito a continuación.

La suspensión de reacción de oxidación obtenida a través de la reacción de oxidación en fase líquida mencionada anteriormente se separa en cristales de ácido tereftálico bruto y unas aguas madres por medio de un separador sólido-líquido. Esta separación sólido-líquido se realiza generalmente a presión atmosférica.

No se impone ninguna limitación particular sobre la temperatura de separación, pero esta separación se realiza generalmente a una temperatura inferior al punto de ebullición del ácido acético acuoso a presión atmosférica (por ejemplo, de 35 a 110ºC). Los ejemplos del separador sólido-líquido incluyen un separador centrífugo, un filtro centrífugo y un filtro a vacío. Esta separación sólido-líquido se realiza preferiblemente de modo que el contenido en cristales de las aguas madres sea del 1% en masa o inferior, más preferiblemente del 0,1% en masa o inferior.

Los cristales de ácido tereftálico bruto así obtenidos pueden someterse de manera apropiada a un procedimiento de purificación conocido, tal como hidrogenación catalítica (véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa (*kokoku*) n.º S41-16860), tratamiento de oxidación o recristalización, para producir de ese modo cristales de ácido tereftálico de alta pureza.

<Etapa de adsorción>

Las aguas madres recuperadas a través de la separación de cristales de ácido tereftálico bruto de la suspensión de reacción de oxidación mediante el procedimiento mencionado anteriormente contienen iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, y una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto. Estos iones de metales pesados son iones de los metales pesados que constituyen los compuestos de metales pesados mencionados anteriormente. La mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto incluye ácidos policarboxílicos aromáticos que tienen cada uno grupos carboxilo que están en orto entre sí. Los ejemplos de ácido policarboxílico aromático de este tipo incluyen compuestos de ácido trimelítico (por ejemplo, ácido trimelítico, ácido hemimelítico y ácido 5-metiltrimelítico); ácido piromelítico; y compuestos de ácido ftálico (por ejemplo, ácido ftálico, ácido 3-metilftálico y ácido 4-metilftálico). Las aguas madres contienen, además de los iones mencionados anteriormente y la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto, diversos compuestos orgánicos (por ejemplo, ácido tereftálico, ácido acético, materiales de partida sin reaccionar, productos intermedios de reacción y subproductos de reacción), y una cantidad considerable de agua (es decir, un producto de reacción).

En la presente invención, se regula la razón “cantidad en moles de iones bromuro en las aguas madres/cantidad total en moles de iones de metales pesados en las aguas madres” (a continuación en el presente documento la razón puede denominarse “la razón de bromuro (de las aguas madres)”), y entonces se expone una resina de quelato que contiene anillo de piridina a las aguas madres, para adsorber de ese modo selectivamente iones bromuro, iones de metales pesados derivados del catalizador y una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina, mediante lo cual se recupera un líquido (a continuación en el presente documento el líquido así obtenido puede denominarse “aguas madres residuales”) [etapa de adsorción]. Cuando se lavan los cristales de ácido tereftálico bruto recuperados a través de la separación por medio de un separador sólido-líquido con agua o ácido acético acuoso, puede mezclarse un líquido obtenido a través de este lavado con las aguas madres, y puede someterse la mezcla resultante a la etapa de adsorción.

La resina de quelato que contiene anillo de piridina empleada en la presente invención es una resina de quelato de tipo intercambio aniónico que tiene un anillo de piridina y obtenida a través de polimerización de 4-vinilpiridina y divinilbenceno que sirven como materiales de partida principales. En general, una resina de quelato es una base de polímero insoluble en agua que tiene un ligando que puede coordinarse con iones de metal para formar un complejo, y presenta la función de adsorber/separar selectivamente iones de metal específicos. Particularmente, una resina de quelato “que contiene anillo de piridina” es ventajosa porque adsorbe eficazmente iones de metales pesados. Una resina de quelato que contiene anillo de piridina de este tipo puede ser una disponible comercialmente. Los ejemplos de resinas de quelato que contienen anillo de piridina disponibles comercialmente incluyen “REILLEX (marca comercial registrada) 425 Polymer” (nombre comercial, producto de Reilly) y “Sumichelate (marca comercial registrada) CR-2” (nombre comercial, producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.).

No se impone ninguna limitación particular sobre el método para exponer las aguas madres a una resina de quelato que contiene anillo de piridina, y, por ejemplo, la resina de quelato se impregna con las aguas madres, o se hacen

pasar las aguas madres a través de la resina de quelato. Desde el punto de vista de la eficacia de adsorción, más preferiblemente, se hacen pasar las aguas madres a través de una resina de quelato que contiene anillo de piridina. Desde el punto de vista de la resistencia al calor y el rendimiento de adsorción de una resina de quelato que contiene anillo de piridina, la resina de quelato debe calentarse hasta de 35 a 140ºC antes de exponerse a las aguas madres. La resina de quelato se calienta preferiblemente hasta de 45 a 130ºC, más preferiblemente de 70 a 120ºC, mucho más preferiblemente de 85 a 110ºC.

Las aguas madres residuales obtenidas exponiendo las aguas madres a una resina de quelato que contiene anillo de piridina contienen ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa. Por tanto, preferiblemente, el ácido acético acuoso se recupera a partir del líquido residual a través de, por ejemplo, destilación, y al menos una porción del ácido acético acuoso así recuperado se reutiliza en la reacción de oxidación en fase líquida, o se emplea como líquido de desplazamiento para la regeneración descrita a continuación de la resina de quelato que contiene anillo de piridina.

En la presente invención, las aguas madres obtenidas a través de reacción de oxidación en fase líquida y separación sólido-líquido tienen generalmente un contenido en agua del 7 al 16% en masa. Por tanto, cuando se aplican las aguas madres a una columna de resina de quelato que contiene anillo de piridina, en muchos casos, no se requiere particularmente que el contenido en agua de las aguas madres se regule. Sin embargo, cuando el contenido en agua de las aguas madres aumenta, por ejemplo, mediante el mezclado de las aguas madres con un líquido obtenido a través del lavado mencionado anteriormente de cristales de ácido tereftálico bruto recuperados mediante separación sólido-líquido, el contenido en agua se regula preferiblemente al 16% en masa o inferior (más preferiblemente del 1 al 14% en masa, mucho más preferiblemente del 5 al 12% en masa) a través de, por ejemplo, destilación. Cuando el contenido en agua de las aguas madres supera el 16% en masa, en la etapa de adsorción, es menos probable que los iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador y una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto se adsorban suficientemente sobre una resina de quelato que contiene anillo de piridina.

La resina de quelato que contiene anillo de piridina que no se ha sometido a ningún tratamiento preliminar puede exponerse a las aguas madres. Sin embargo, preferiblemente, las aguas madres se ponen en contacto con una resina de quelato de tipo bromuro preparada exponiendo una resina de quelato que contiene anillo de piridina a, por ejemplo, una disolución de ácido acético que contiene iones bromuro de antemano. No se impone ninguna limitación particular sobre el método para preparar una resina de quelato que contiene anillo de piridina de tipo bromuro y, por ejemplo, la resina de quelato puede prepararse exponiendo una resina de quelato que contiene anillo de piridina a una disolución acuosa de cualquiera de los compuestos de bromo mencionados anteriormente (por ejemplo, bromuro de sodio y bromuro de hidrógeno) o una mezcla líquida de la disolución acuosa y ácido acético, seguido por eliminación del exceso de bromuro a través de lavado con ácido acético glacial o ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 15% en masa o inferior. Este lavado se realiza preferiblemente con ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua inferior al de las aguas madres.

Desde el punto de vista de elución eficaz de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto adsorbida sobre una resina de quelato que contiene anillo de piridina, la razón de bromuro de las aguas madres es de 0,6 a 3, preferiblemente de 0,7 a 2,8, más preferiblemente de 0,9 a 2,5, mucho más preferiblemente de 1,6 a 2,5, de manera particularmente preferible de 2 a 2,5. Cuando la razón de bromuro es alta, el porcentaje de adsorción de los iones de metales pesados mencionados anteriormente aumenta, y el porcentaje de adsorción de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto tiende a reducirse. Por tanto, cuando la razón de bromuro aumenta particularmente en la etapa de adsorción, en la etapa de elución (A) descrita a continuación, puede separarse eficazmente una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto de los componentes de catalizador (es decir, iones bromuro e iones de metales pesados). La razón de bromuro se regula, por ejemplo, añadiendo, a las aguas madres, una disolución acuosa de cualquiera de los compuestos de bromo mencionados anteriormente (por ejemplo, ácido bromhídrico) que sirve como fuente de bromuro.

<Etapas de elución de (A) y (B)>

En la presente invención, la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de adsorción mencionada anteriormente se somete a una etapa de elución (A); es decir, una etapa de exponer la resina a ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa (preferiblemente del 1 al 12% en masa, más preferiblemente del 1 al 9% en masa), eluyendo selectivamente de ese modo una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto, y entonces se somete a una etapa de elución (B); es decir, una etapa de exponer la resina a agua o ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 20% en masa o más, recuperando de ese modo iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador.

La resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de adsorción mencionada anteriormente contiene, además de iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto. Cuando la resina de quelato que contiene anillo de piridina se somete a la etapa de elución (B) sin someterse a la etapa de elución (A), para recuperar los iones bromuro e iones de metales pesados (es decir, componentes de catalizador), la mezcla de ácido carboxílico

producido como subproducto está contenida en los componentes de catalizador. En un caso de este tipo, cuando los componentes de catalizador se devuelven a y se reutilizan en el sistema de reacción, la concentración de la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto aumenta gradualmente en el sistema de reacción y las aguas madres, lo que provoca la desactivación del catalizador. Un procedimiento de este tipo da como resultado una desventaja económica cuando se pone en práctica a escala industrial. Con el fin de suprimir el aumento en la concentración de la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto, se requiere la etapa de elución (A); es decir, se eluye selectivamente la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto, absorbiéndose iones bromuro e iones de metales pesados sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina.

El ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa y empleado en la etapa de elución (A) contiene preferiblemente iones bromuro en una cantidad de 1 a 1.000 ppm en masa, más preferiblemente de 10 a 1.000 ppm en masa, para eluir rápidamente la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto adsorbida sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina. En la etapa de elución (A), puede emplearse ácido acético (contenido en agua: del 4 al 11% en masa, contenido en ion bromuro: de 1 a 50 ppm en masa) recuperado de la parte inferior de una columna de destilación tras la eliminación de agua (a través de evaporación) de las aguas madres residuales obtenidas a través de la etapa de adsorción, un eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) o un líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento descrita a continuación.

Cuando Q representa la cantidad total (g) de ácido acético acuoso suministrada en la etapa de elución (A), y V representa el volumen (ml) de una capa de resina de quelato que contiene anillo de piridina, la razón Q/V es preferiblemente de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 6, mucho más preferiblemente de 3 a 4,5. Cuando la razón Q/V se encuentra dentro del intervalo anterior, la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto puede eluirse eficaz y selectivamente de la resina de quelato que contiene anillo de piridina.

Preferiblemente, se recupera ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa, a través de destilación o una técnica similar, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A), que contiene la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto, y al menos una porción del ácido acético acuoso así recuperado se reutiliza en la reacción de oxidación en fase líquida, o se emplea en la etapa de elución (A) o en la etapa de desplazamiento descrita a continuación.

En la etapa de elución (B), las impurezas de metal distintas de iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador prácticamente no se absorben sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina. Por tanto, a través de la exposición de la resina a agua o ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 20% en masa o más (preferiblemente del 20 al 70% en masa, más preferiblemente del 25 al 50% en masa, mucho más preferiblemente del 25 al 40% en masa), puede producirse ácido acético acuoso que contiene iones bromuro e iones de metales pesados, y que puede reutilizarse, tal como está, en la reacción de oxidación en fase líquida (a continuación en el presente documento el ácido acético acuoso así obtenido puede denominarse “líquido catalizador recuperado”).

Alternativamente, un condensado (contenido en agua: del 20 al 50% en masa) recuperado en la reacción de oxidación en fase líquida por medio de un condensador de reflujo acoplado al reactor puede emplearse en la etapa de elución (B) como ácido acético acuoso.

<Etapa de desplazamiento>

En esta etapa, desde el punto de vista de la eficacia de adsorción de componentes de catalizador, la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de elución (B) se pone en contacto con un líquido de desplazamiento; es decir, ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa (preferiblemente del 1 al 12% en masa, más preferiblemente del 1 al 9% en masa), para regenerar de ese modo la resina de quelato que contiene anillo de piridina. La resina de quelato que contiene anillo de piridina así regenerada puede reutilizarse en la etapa de adsorción. A través de la etapa de desplazamiento, el contenido en agua del ácido acético acuoso presente alrededor de la resina de quelato se reduce a un nivel igual al contenido en agua del líquido de desplazamiento, de modo que los iones bromuro e iones de metales pesados se adsorben rápidamente sobre la resina de quelato en la etapa de adsorción posterior. Por el contrario, cuando no se realiza la etapa de desplazamiento, puesto que la capa de resina de quelato está rodeada por ácido acético acuoso que tiene un alto contenido en agua inmediatamente después de la etapa de elución (B), en la etapa de adsorción, se reduce la eficacia de adsorción de componentes de catalizador en una fase temprana de exposición de la resina de quelato a las aguas madres, y se reduce el porcentaje de recuperación de los componentes de catalizador, dando como resultado una desventaja económica.

Con el fin de facilitar la adsorción de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina, más preferiblemente, se emplea ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa y que contiene iones bromuro en una cantidad de 1 a 1.000 ppm en masa como líquido de desplazamiento.

Puede emplearse, como líquido de desplazamiento, ácido acético (contenido en agua: del 4 al 11% en masa,

contenido en ion bromuro: de 1 a 50 ppm en masa) recuperado de la parte inferior de una columna de destilación tras la eliminación de agua (a través de evaporación) de las aguas madres residuales obtenidas a través de la etapa de adsorción, el eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) o el líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento.

El flujo global del método de la presente invención se describirá brevemente a continuación con referencia a la figura 1, que muestra un procedimiento a modo de ejemplo para producir ácido tereftálico. Sin embargo, la presente invención no se limita al procedimiento mostrado en la figura 1.

Tal como se muestra en la figura 1, se alimenta una mezcla de materiales de partida (un compuesto de p-fenileno, un compuesto de metal pesado, un compuesto de bromo y ácido acético acuoso) a través del conducto 22 al reactor 1, y se realiza la reacción de oxidación en fase líquida en presencia de un gas que contiene oxígeno molecular. El producto de reacción está en forma de suspensión obtenida a través de cristalización de una porción de ácido tereftálico bruto. Se somete el producto de reacción a reducción de presión y enfriamiento a través de evaporación ultrarrápida en varias fases en la etapa 2 de cristalización, seguida por separación por medio del separador 3 sólido-líquido, para producir de ese modo una torta de cristales de ácido tereftálico bruto. Se transfiere la torta así obtenida a través del conducto 11. Se alimenta las aguas madres recuperadas a través de la separación por medio del separador 3 sólido-líquido por medio del conducto 12 al tanque 4 de recepción de aguas madres, y se alimenta ácido bromhídrico a partir del tanque 6 de ácido bromhídrico a través del conducto 13 al tanque 4 de recepción de aguas madres, para regular de ese modo apropiadamente la razón de bromuro de las aguas madres. Posteriormente, se hacen pasar las aguas madres a través de los conductos 14 y 15, y entonces se someten a la etapa de adsorción; es decir, se introducen las aguas madres en la columna 5 de resina de quelato que contiene anillo de piridina a través de la parte superior de la columna y se hace pasar a su través. Se descarga una sustancia que no se absorbe sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina de la parte inferior de la columna, y entonces se purga por medio de los conductos 16 y 17. Se somete la sustancia apropiadamente a, por ejemplo, destilación para la recuperación de ácido acético acuoso, y se transfiere (para reutilizarse) el ácido acético acuoso así recuperado al tanque 10 de material de partida o el tanque 7 para almacenar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa.

La resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de adsorción se somete a la etapa de elución (A). Específicamente, se alimenta ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa a partir del tanque 7 a través del conducto 18 y el conducto 15, y se introduce en la columna 5 de resina de quelato que contiene anillo de piridina a través de la parte superior de la columna y se hace pasar a su través. Se descarga un eluato que contiene una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto de la parte inferior de la columna, y entonces se purga por medio de los conductos 16 y 17. Se somete el eluato apropiadamente a, por ejemplo, destilación para la recuperación de ácido acético acuoso, y se transfiere (para reutilizarse) el ácido acético acuoso así recuperado al tanque 10 de material de partida o al tanque 7 para almacenar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa.

Tras la finalización de la etapa de elución (A), se lleva a cabo la etapa de elución (B). Específicamente, se alimenta ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 35% en masa a partir del tanque 8 a través del conducto 19 y el conducto 16, y se introduce en la columna 5 de resina de quelato que contiene anillo de piridina para que pase a su través para la elución de iones bromuro e iones de metales pesados adsorbidos sobre la resina de quelato que contiene anillo de piridina. Se transfiere el líquido catalizador así recuperado a través del conducto 20 al tanque 9 de producto intermedio. Posteriormente, se alimenta el líquido catalizador recuperado a través del conducto 21 al tanque 10 de material de partida, y se reutiliza como catalizador para la reacción de oxidación en fase líquida.

Tras la finalización de la etapa de elución (B), se lleva a cabo la etapa de desplazamiento. Específicamente, se alimenta ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa, que sirve como líquido de desplazamiento, a partir del tanque 7 de líquido de desplazamiento a través del conducto 18 y el conducto 15, y se introduce en la columna 5 de resina de quelato que contiene anillo de piridina para que pase a su través. Se purga el eluato resultante por medio de los conductos 16 y 17. Se somete el eluato apropiadamente a, por ejemplo, destilación para la recuperación de ácido acético acuoso, y se transfiere el ácido acético acuoso así recuperado (para reutilizarse) al tanque 10 de material de partida o al tanque 7 para almacenar ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua de aproximadamente el 12% en masa. Tras la finalización de la etapa de desplazamiento, puede llevarse a cabo la etapa de adsorción mencionada anteriormente.

Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación en más detalle a modo de ejemplos.

<Tratamiento preliminar de la resina de quelato que contiene anillo de piridina>

En cada uno de los ejemplos y el ejemplo comparativo, se empleó una resina de quelato que contiene anillo de piridina preparada a través del siguiente procedimiento: se hizo pasar una disolución de ácido acético (200 ml) que

contiene el 10% en masa de ácido bromhídrico a través de una resina de quelato que contiene anillo de piridina ["Sumichelate (marca comercial registrada) CR-2" (nombre comercial, producto de Sumitomo Chemical Co., Ltd.)] para preparar una resina de quelato que contiene anillo de piridina de tipo bromuro, y se enjuagó el ácido bromhídrico en exceso de la resina de quelato con una disolución de ácido acético que tenía un contenido en agua del 12% en masa.

<Método para determinar la concentración de iones de metales pesados>

Se determinó la concentración de iones de metales pesados por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica que tiene la siguiente especificación.

Modelo: Espectrofotómetro de absorción atómica Zeeman polarizado Z-2300 (producto de Hitachi High-Technologies Corporation)

Longitud de onda: Ion cobalto: 240,7 nm, ion manganeso: 279,6 nm. Llama: Acetileno-aire

Método de determinación: Se coloca una cantidad apropiada de una muestra en un recipiente de vidrio de 100 ml (se mide la masa de la muestra por medio de una balanza), y se diluye la muestra con agua pura y ácido clorhídrico al 20% en masa (punto de ebullición constante, libre de hierro) para un análisis preciso (aproximadamente 2 ml) de modo que la concentración de iones de metales pesados que va a medirse es de aproximadamente 1 ppm (se mide la masa de la muestra diluida para la determinación de un factor de dilución). Se determina la concentración de iones de metales pesados de la muestra diluida basándose en una curva de calibración preparada mediante el uso de muestras patrón que tienen concentraciones de iones de metales pesados de 0 ppm, 1 ppm y 2 ppm. Se determina la concentración de iones de metales pesados de la muestra no diluida multiplicando la concentración de iones de metales pesados de la muestra diluida por el factor de dilución.

<Método para determinar la concentración de ion bromuro>

Se determinó la concentración de ion bromuro en las siguientes condiciones.

Titulador: Titulador potenciométrico automático AT-510 (producto de Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.). Líquido de titulación: disolución de nitrato de plata acuosa 1/250 N

Electrodos de detección:

Electrodo de vidrio compuesto C-172

Electrodo de plata M-214

Electrodo de compensación de temperatura T-111

Método de determinación: Se coloca una barra agitadora de Teflon (marca comercial registrada) en un vaso de precipitados de 200 ml, y se coloca una cantidad apropiada de una muestra en el mismo (se mide la masa de la muestra por medio de una balanza). Se añade agua pura al vaso de precipitados de modo que el volumen del líquido en el vaso de precipitados sea de aproximadamente 150 ml, y se añade ácido nítrico al 60% en masa (aproximadamente 2 ml) al mismo. Se determina la concentración de ion bromuro a través de titulación de la precipitación por medio del titulador potenciométrico automático mencionado anteriormente.

<Método para determinar la concentración de la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto>

Se determinó la concentración de cada uno de los compuestos de ácido ftálico y compuestos de ácido trimelítico mencionados anteriormente a través de cromatografía de gases en las siguientes condiciones. Modelo: Agilent 6890N (producto de Agilent Technologies)

Columna empleada: DB-1 (producto de Agilent Technologies)

Temperatura de la columna: de 100 a 280ºC

Detector: Detector de ionización de llama (FID)

Se calcularon el porcentaje de recuperación de componentes de catalizador y el porcentaje de inclusión de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto a través de los siguientes métodos.

<Ion cobalto>

Se determinó el porcentaje de recuperación de iones cobalto calculando la razón (%) de la cantidad de iones cobalto

contenidos en un líquido catalizador recuperado con respecto a la de iones cobalto contenidos en unas aguas madres.

<Ion manganeso>

Se determinó el porcentaje de recuperación de iones manganeso calculando la razón (%) de la cantidad de iones manganeso contenidos en el líquido catalizador recuperado con respecto a la de iones manganeso contenidos en las aguas madres.

<Ion bromuro>

Se determinó el porcentaje de recuperación de iones bromuro calculando la razón (%) de la cantidad de iones bromuro contenidos en el líquido catalizador recuperado con respecto a la de iones bromuro contenidos en las aguas madres.

<Mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto>

Se determinó el porcentaje de inclusión de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto calculando la razón (%) de la cantidad de un compuesto de ácido ftálico o compuesto de ácido trimelítico contenido en el líquido catalizador recuperado con respecto a la de un compuesto de ácido ftálico o compuesto de ácido trimelítico contenido en las aguas madres.

(Ejemplo 1)

Se sometió p-xileno a reacción de oxidación en fase líquida (temperatura de reacción: 200ºC, presión de reacción: 1,62 MPa) mediante el uso de aire en ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 9% en masa en presencia de acetato de cobalto, acetato de manganeso y ácido bromhídrico, para producir de ese modo una suspensión que contiene ácido tereftálico bruto. Posteriormente, se sometió la suspensión a la etapa de cristalización, seguido por liberación de presión y enfriamiento hasta 100ºC. Después de eso, se retiró el ácido tereftálico a través de separación sólido-líquido con un filtro de vidrio, recuperando de ese modo cristales de ácido tereftálico bruto y unas aguas madres de aproximadamente 80ºC. Se encontró que las aguas madres contenían iones cobalto en una cantidad de 610 ppm en masa, iones manganeso en una cantidad de 360 ppm en masa, iones bromuro en una cantidad de 810 ppm en masa, compuestos de ácido trimelítico en una cantidad de 2.500 ppm en masa, compuestos de ácido ftálico en una cantidad de 2.100 ppm en masa y agua en una cantidad del 12% en masa. Se encontró que la razón de bromuro de las aguas madres era de 0,6.

Se cargó la resina de quelato que contiene anillo de piridina tratada preliminarmente anterior (90 ml) en una columna de vidrio de doble tubo. Se hizo circular agua caliente de 80ºC a través de la camisa de la columna de resina de quelato que contiene anillo de piridina, para mantener de ese modo la resina de quelato que contiene anillo de piridina a 80ºC.

Se introdujeron las aguas madres mencionadas anteriormente en la columna de resina de quelato que contiene anillo de piridina a través de la parte superior de la columna y se hizo pasar a su través hacia abajo a una velocidad de flujo de 360 g/hora durante 50 minutos [etapa de adsorción]. Después de eso, se introdujo ácido acético acuoso que tenía un contenido en agua del 12% en masa en la columna a través de la parte superior y se hizo pasar a su través hacia abajo a una velocidad de flujo de 360 g/hora durante 20 minutos (Q/V = 120 g/90 ml = aproximadamente 1,33) [etapa de elución (A)]. Tras la finalización de la etapa de elución (A), se introdujo ácido acético acuoso que tenía un contenido en agua del 35% en masa en la columna a través de la parte inferior y se hizo pasar a su través hacia arriba a una velocidad de flujo de 360 g/hora durante 90 minutos [etapa de elución (B)]. Tras la finalización de la etapa de elución (B), se introdujo un líquido de desplazamiento (ácido acético acuoso que tenía un contenido en agua del 12% en masa) en la columna a través de la parte superior y se hizo pasar a su través hacia abajo a la misma velocidad de flujo que se describió anteriormente durante 20 minutos [etapa de desplazamiento]. Se repitió un ciclo que consiste en la etapa de adsorción, la etapa de elución (A), la etapa de elución (B) y la etapa de desplazamiento (y se vuelve a la etapa de adsorción) a 180 minutos/ciclo.

Se recuperó ácido acético acuoso que tenía un contenido en agua del 12%, a través de destilación, a partir de las aguas madres residuales obtenidas a través de la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento. Se reutilizó el ácido acético acuoso así recuperado como ácido acético acuoso en la reacción de oxidación en fase líquida, como ácido acético acuoso en la etapa de elución (A), y como líquido de desplazamiento en la etapa de desplazamiento. También, se reutilizó un líquido catalizador recuperado a través de la etapa de elución (B) y que contiene iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro como catalizador para la reacción de oxidación en fase líquida.

La tabla 1 muestra los datos del porcentaje de recuperación de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico y compuestos de ácido trimelítico, tal como se determinó mediante el uso de un líquido catalizador recuperado en el día 4 del experimento.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 1]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	88%
Iones manganeso	68%
Iones bromuro	92%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	50%
Compuestos de ácido ftálico	9%

(Ejemplo comparativo 1)

Se realizaron el experimento y la medición de la misma manera que se empleó en el ejemplo 1, excepto porque no se realizó la etapa de elución (A), y se repitió el ciclo que consiste en la etapa de adsorción, la etapa de elución (B) y la etapa de desplazamiento (y se vuelve a la etapa de adsorción) a 160 minutos/ciclo. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Se continuó adicionalmente el experimento. Se redujo gradualmente la actividad catalítica, y se redujo considerablemente el rendimiento de ácido tereftálico producido a través de la reacción de oxidación en fase líquida.

[Tabla 2]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	89%
Iones manganeso	79%
Iones bromuro	93%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	77%
Compuestos de ácido ftálico	38%

(Ejemplo 2)

Se realizaron el experimento y la medición de la misma manera que se empleó en el ejemplo 1, excepto porque se realizó la etapa de elución (A) durante 60 minutos (Q/V = 360 g/90 ml = 4), y se repitió el ciclo que consiste en la etapa de adsorción, la etapa de elución (A), la etapa de elución (B) y la etapa de desplazamiento (y se vuelve a la etapa de adsorción) a 220 minutos/ciclo. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 3]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	88%
Iones manganeso	67%
Iones bromuro	91%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	34%
Compuestos de ácido ftálico	5%

(Ejemplo 3)

Se realizaron el experimento y la medición de la misma manera que se empleó en el ejemplo 1, excepto porque se añadió ácido bromhídrico a las aguas madres recuperadas para lograr una razón de bromuro de 0,9, y entonces se sometieron las aguas madres a la etapa de adsorción. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 4]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	96%
Iones manganeso	72%
Iones bromuro	92%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	43%
Compuestos de ácido ftálico	7%

(Ejemplo 4)

Se realizaron el experimento y la medición de la misma manera que se empleó en el ejemplo 1, excepto porque se añadió ácido bromhídrico a las aguas madres recuperadas para lograr una razón de bromuro de 1,2, y entonces se sometieron las aguas madres a la etapa de adsorción. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 5]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	98%
Iones manganeso	77%
Iones bromuro	92%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	38%
Compuestos de ácido ftálico	6%

(Ejemplo 5)

Se realizaron el experimento y la medición de la misma manera que se empleó en el ejemplo 1, excepto porque se añadió ácido bromhídrico a las aguas madres recuperadas para lograr una razón de bromuro de 1,5, y entonces se sometieron las aguas madres a la etapa de adsorción. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 6]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	99%
Iones manganeso	81%
Iones bromuro	91%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	32%
Compuestos de ácido ftálico	5%

(Ejemplo 6)

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 6, se usó una resina de quelato que contiene anillo de piridina “REILLEX (marca comercial registrada) 425 Polymer” (nombre comercial, producto de Reilly) (90 ml); se alimentaron las aguas madres a la etapa de adsorción tras haber ajustado la razón de bromuro a 2,5 a través de la adición de ácido bromhídrico; y se repitió un ciclo [etapa de adsorción (120 min), etapa de elución (A) (20 min, Q/V = 120 g/90 ml = aproximadamente 1,33), etapa de elución (B) (80 min) y etapa de desplazamiento (20 min)] a 240 minutos/ciclo. También, se empleó ácido acético acuoso (contenido en agua: el 8% en masa, nivel de iones bromuro: 10 ppm en masa) recuperado de la parte inferior de una columna de destilación tras la eliminación de agua (a través de evaporación) a 125ºC (presión ambiental) a partir de un eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) como ácido acético acuoso en la etapa de elución (A) y como líquido de desplazamiento en la etapa de desplazamiento. La tabla 7 muestra datos del porcentaje de recuperación de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico y compuestos de ácido trimelítico, tal como se determinó mediante el uso de un líquido catalizador recuperado en el día 180 del experimento.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 7]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	99,9%
Iones manganeso	90%
Iones bromuro	96%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	3%
Compuestos de ácido ftálico	0%

(Ejemplo 7)

Se realizó el experimento de la misma manera que se empleó en el ejemplo 6, excepto porque se calentaron las aguas madres recuperadas hasta 90ºC, y entonces se sometieron a la etapa de adsorción. La tabla 8 muestra datos del porcentaje de recuperación de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico y compuestos de ácido trimelítico, tal como se determinó mediante el uso de un líquido catalizador recuperado en el día 10 del experimento.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 8]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	99,9%
Iones manganeso	98%
Iones bromuro	99%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	1,8%
Compuestos de ácido ftálico	0%

(Ejemplo 8)

Se realizó el experimento de la misma manera que se empleó en el ejemplo 6, excepto porque se enfriaron las aguas madres recuperadas hasta 40ºC para retirar un contenido de sólido precipitado, y entonces se sometieron a la etapa de adsorción, y porque se empleó la resina de quelato que contiene anillo de piridina a 40ºC. La tabla 9 muestra datos del porcentaje de recuperación de iones cobalto, iones manganeso e iones bromuro, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico y compuestos de ácido trimelítico, tal como se determinó mediante el uso de un líquido catalizador recuperado en el día 7 del experimento.

Se continuó adicionalmente el experimento. Sin embargo, se realizó eficazmente la reacción de oxidación en fase líquida sin reducción de la actividad catalítica.

[Tabla 9]

	Porcentaje de recuperación
Iones cobalto	84%
Iones manganeso	63%
Iones bromuro	81%
	Porcentaje de inclusión
Compuestos de ácido trimelítico	5%
Compuestos de ácido ftálico	0%

Tal como se desprende a partir de los datos obtenidos en los ejemplos 1 a 8, según el método de la presente invención, el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido trimelítico se reduce hasta el 50% o menos, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico se reduce hasta el 10% o menos. Además, en determinadas condiciones, el porcentaje de inclusión se reduce hasta el 5% o menos. Particularmente cuando el tiempo de la etapa de elución (A) (es decir, Q/V) se regula tal como se describió en el ejemplo 2, o cuando la razón de bromuro de unas aguas madres se modifica antes de la etapa de adsorción (ejemplos 3 a 5), el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido trimelítico y compuestos de ácido ftálico se reduce adicionalmente, en comparación con el caso del ejemplo 1. Por el contrario, según el método del ejemplo comparativo 1, que no incluye la etapa de elución (A) y por tanto es similar a un método de producción convencional, el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido trimelítico es del 77%, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico aumenta hasta el 38%. Es decir, este método encuentra dificultad en la realización de manera continua de la reacción de oxidación en fase líquida a lo largo de un periodo de tiempo largo mientras se reutilizan componentes de catalizador recuperados. En los ejemplos 6 a 8, se ajustó la razón de bromuro antes de la etapa de adsorción hasta 2,5, y se ajustó el nivel de iones bromuro del ácido acético acuoso empleado en la etapa de elución (A) y en la etapa de desplazamiento hasta

10 ppm en masa. En estos ejemplos, puede reducirse satisfactoriamente el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido trimelítico hasta un nivel muy bajo, y puede reducirse el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido ftálico hasta substancialmente cero. Por tanto, pueden lograrse efectos notables. Cuando la temperatura de unas aguas madres aumenta hasta 90ºC (ejemplo 7), el porcentaje de recuperación de iones de metales pesados aumenta, y el porcentaje de inclusión de compuestos de ácido trimelítico y compuestos de ácido ftálico se reduce.

Una diferencia en el porcentaje de inclusión de una mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto de algunas decenas de % afecta enormemente a la producción de ácido tereftálico. Por tanto, la presente invención lleva a cabo una producción económicamente ventajosa y fiable a largo plazo de ácido tereftálico.

Aplicabilidad industrial

El ácido tereftálico producido a través del método de la presente invención puede emplearse como, por ejemplo, material de partida para poli(tereftalato de etileno).

REIVINDICACIONES

1. Método para producir ácido tereftálico, caracterizado porque comprende:

someter un compuesto de p-fenileno a reacción de oxidación en fase líquida mediante el uso de un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene al menos un compuesto de metal pesado y un compuesto de bromo, y ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa, para producir de ese modo una suspensión;

regular la temperatura de la suspensión a de 35 a 140ºC, para provocar de ese modo que el ácido tereftálico precipite;

extraer el ácido tereftálico a través de separación sólido-líquido, para recuperar de ese modo las aguas madres; y

recuperar el catalizador de las aguas madres a través de una serie de las siguientes etapas de (1) a (4) para reutilizar al menos una porción del catalizador en la reacción de oxidación en fase líquida:

(1) una etapa de adsorción que incluye regular la razón “cantidad en moles de iones bromuro en las aguas madres/cantidad total en moles de iones de metal pesado en las aguas madres” a de 0,6 a 3, y entonces exponer las aguas madres a una resina de quelato que contiene anillo de piridina que se ha calentado hasta de 35 a 140ºC, de modo que la resina adsorba iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, y también adsorba una mezcla de ácido carboxílico que se ha producido como subproducto a través de la reacción de oxidación en fase líquida (a continuación en el presente documento la mezcla de ácido carboxílico se denominará “mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto”),

(2) una etapa de elución (A) de exponer ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa a la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de adsorción, produciendo de ese modo un eluato que contiene la mezcla de ácido carboxílico producido como subproducto,

(3) una etapa de elución (B) de exponer agua o ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 20% en masa o más a la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de elución (A), produciendo de ese modo un eluato que contiene iones bromuro e iones de metales pesados derivados del catalizador, y

(4) una etapa de desplazamiento de exponer ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa a la resina de quelato que contiene anillo de piridina que ha experimentado la etapa de elución (B), que sirve como líquido de desplazamiento, regenerando de ese modo la resina.

2. Método para producir ácido tereftálico según la reivindicación 1, en el que se recupera ácido acético acuoso a partir de las aguas madres que han experimentado la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento, y el ácido acético acuoso recuperado se reutiliza en la reacción de oxidación en fase líquida como al menos una porción de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa.

3. Método para producir ácido tereftálico según la reivindicación 1 ó 2, en el que se recupera ácido acético acuoso a partir de las aguas madres que han experimentado la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento, y el ácido acético acuoso recuperado se reutiliza en la etapa de elución (A) como al menos una porción de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa.

4. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se recupera ácido acético acuoso a partir de las aguas madres que han experimentado la etapa de adsorción, a partir del eluato obtenido a través de la etapa de elución (A) y a partir del líquido de desplazamiento empleado en la etapa de desplazamiento, y el ácido acético acuoso recuperado se reutiliza en la etapa de desplazamiento como líquido de desplazamiento.

5. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el eluato obtenido a través de la etapa de elución (B) se devuelve a la reacción de oxidación en fase líquida, y se reutiliza como al menos una porción del catalizador.

6. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que una

resina de quelato que contiene anillo de piridina regenerada que se ha obtenido a través de la etapa de desplazamiento se reutiliza en la etapa de adsorción como resina de quelato que contiene anillo de piridina.

7. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa y empleado en la etapa de elución (A) contiene iones bromuro en una cantidad de 1 a 1.000 ppm en masa.

8. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa y empleado en la etapa de desplazamiento como líquido de desplazamiento contiene iones bromuro en una cantidad de 1 a 1.000 ppm en masa.

9. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, en la etapa de adsorción, la razón “cantidad en moles de iones bromuro en las aguas madres/cantidad total en moles de iones de metales pesados en las aguas madres” se regula a de 1,6 a 2,5.

10. Método para producir ácido tereftálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que cuando Q representa la cantidad total (g) de ácido acético acuoso que tiene un contenido en agua del 1 al 15% en masa suministrada en la etapa de elución (A), y V representa el volumen (ml) de una capa de resina de quelato que contiene anillo de piridina, la razón Q/V es de 0,5 a 10.
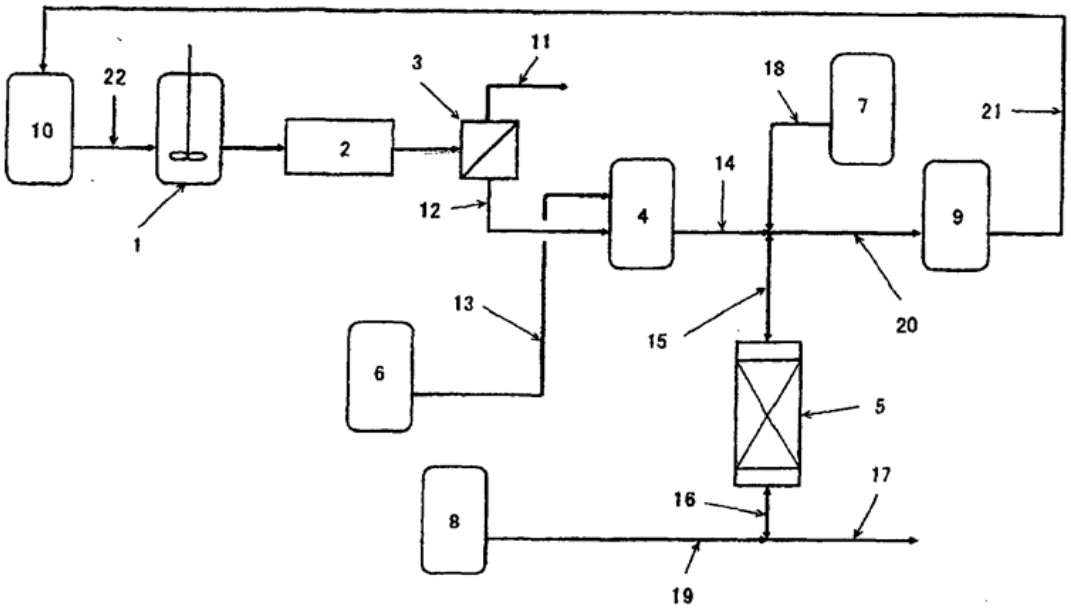
Fig.1