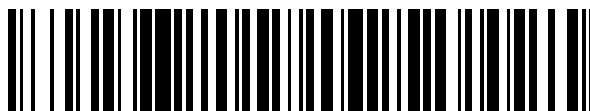


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 124**

51 Int. Cl.:

C02F 9/00	(2006.01) C02F 103/36	(2006.01)
C07D 301/19	(2006.01) C02F 1/42	(2006.01)
C07D 301/32	(2006.01) C02F 1/66	(2006.01)
C22B 7/00	(2006.01) C02F 1/72	(2006.01)
C22B 3/42	(2006.01) C02F 11/08	(2006.01)
C22B 34/32	(2006.01)	
B01J 38/00	(2006.01)	
B01J 41/04	(2006.01)	
B01J 47/02	(2006.01)	
B01J 49/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 12382105 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2641878**

54 Título: **Recuperación de molibdeno y ácido benzoico procedentes de corrientes de aguas residuales generadas en procesos de epoxidación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2015

73 Titular/es:

REPSOL, S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES

72 Inventor/es:

RODRÍGUEZ BUSTAMANTE, JORGE;
MASA LORENZO, MARÍA DE LA O;
GARCÍA BIOSCA, EVA MARÍA;
DE FRUTOS ESCRIG, PILAR;
MULA ANDRÉS, BELÉN y
BUSTOS FRANCO, CÉSAR

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 527 124 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

Recuperación de molibdeno y ácido benzoico procedentes de corrientes de aguas residuales generadas en procesos de epoxidación.

5 La presente invención se refiere a un método para la valorización de corrientes de aguas residuales generadas en procesos de epoxidación. En particular hace referencia a un proceso de recuperación de molibdeno y ácido benzoico en dicho proceso de epoxidación.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La producción de compuestos de oxirano, como el óxido de propileno, mediante la reacción catalítica de una olefina con un hidroperóxido orgánico es un proceso de gran importancia comercial. Los catalizadores basados en molibdeno son muy apropiados para llevar a cabo la reacción bajo condiciones homogéneas debido a su alta reactividad y, por tanto, a la posibilidad de trabajar a concentraciones muy bajas.

15 Uno de los procesos de epoxidación más relevantes de esta tecnología es la coproducción de óxido de propileno y estireno monómero (OP/SM).

20 El proceso para la coproducción de óxido de propileno y estireno monómero supone la oxidación de etilbenceno con oxígeno molecular para formar hidroperóxido de etilbenceno; la reacción catalítica del hidroperóxido de etilbenceno con propileno para obtener óxido de propileno y metil bencil alcohol; y la deshidratación del metil bencil alcohol para la producción de estireno monómero.

25 Durante las dos primeras etapas se forman diferentes compuestos ácidos y fenólicos. La presencia de estos compuestos ácidos y fenólicos, junto con el catalizador usado en la epoxidación, es perjudicial aguas abajo en el proceso, ya que podría dar lugar a problemas en las columnas y en los reactores tras la epoxidación. Por tanto, es totalmente imprescindible llevar a cabo un lavado alcalino en la salida de corriente de la epoxidación para eliminarlos.

30 Este lavado alcalino genera una corriente acuosa, también llamada purga alcalina, que contiene molibdeno, sodio y una alta carga de compuestos orgánicos que pueden ser enviados íntegramente a la etapa de tratamiento de aguas, sin ningún pretratamiento previo, lo que permite la recuperación de la materia orgánica y el molibdeno. La purga alcalina consta generalmente de entre el 4 y el 8% de compuestos de naturaleza alcohólica, en gran parte monopropanol glicol y metil bencil alcohol; el 3 y el 6% de sales orgánicas, en su mayoría benzoato sódico y fenolatos; y un contenido superior al 2% de hidróxido sódico.

En la patente EP 2277834 se describe un proceso para tratar la purga alcalina con ventajas respecto a la incineración o la oxidación. El tratamiento comprende las siguientes etapas:

- 40 a) Acidificación de la corriente acuosa con un ácido inorgánico para separar dos fases, una acuosa y otra orgánica;
- b) Separación de las fases;
- c) Lavado de la fase orgánica con una solución ácida acuosa;
- 45 d) Separación de las dos fases producidas en c).

Por otro lado, a través de este procedimiento es posible la recuperación del molibdeno de la fase acuosa separada mediante el uso de resinas de intercambio iónico, lo cual no es posible en una corriente alcalina rica en compuestos orgánicos, pero es viable en una corriente ácida con un bajo contenido de dichos compuestos. En este proceso la fase orgánica recuperada es una mezcla de compuestos orgánicos y es compleja su recuperación, la fase orgánica es utilizada como combustible.

50 En la patente US 558507 se describe un método para recuperar el molibdeno, en el que la corriente acuosa del proceso, que contiene molibdeno y sodio, así como materia orgánica, se trata inicialmente por incineración para separar la materia orgánica. Durante el proceso de incineración, las cenizas compuestas por partículas de molibdeno y sodio son arrastradas hacia abajo por los gases del incinerador. Las cenizas contenidas en los gases son abatidas al mezclarse con agua para formar la purga del incinerador. La purga es una solución acuosa con contenido de molibdeno como molibdato sódico y de sodio como carbonato sódico, de la corriente del proceso de epoxidación. La corriente de purga acuosa es acidificada con HCl, de manera que los carbonatos se convierten en CO₂, que puede ser fácilmente eliminado. A continuación la corriente, fundamentalmente exenta de carbonatos, se trata cuidadosamente bajo condiciones controladas para convertir el molibdeno a CaMoO₄, que precipita en la solución y es recuperado. En esta patente se indica que, en lugar de la incineración, otros procesos como la oxidación húmeda con aire o los biotratamientos pueden ser usados para eliminar la materia orgánica antes de la

conversión del contenido de molibdeno a CaMoO_4 , sin embargo la incineración representa el método preferido para la eliminación de la materia orgánica.

5 En la patente EP 0918763 se describe otro método alternativo para la recuperación de molibdeno de la purga alcalina. La corriente acuosa del proceso de epoxidación que contiene molibdeno y sodio, así como materia orgánica, es tratada por métodos bien conocidos, como la incineración, para separar la materia orgánica previamente al tratamiento con un lecho de carbón activado. La corriente acuosa, ya exenta de materia orgánica, se acidifica con H_2SO_4 , de manera que los carbonatos son convertidos en CO_2 , que se puede eliminar fácilmente. A 10 continuación, la corriente ya libre de carbonatos es puesta en contacto con un adsorbente sólido como el carbón activado para separar el contenido de molibdeno. La solución acuosa resultante, con un contenido muy reducido de molibdeno, puede ser convenientemente eliminada; si las especificaciones en cuanto al contenido máximo de molibdeno son muy severas, el efluente acuoso del tratamiento con carbón es tratado adicionalmente mediante 15 contacto con un tratamiento de intercambio iónico básico para efectuar la eliminación prácticamente completa del molibdeno. De acuerdo con esta patente, en lugar de la incineración otros procedimientos conocidos como la oxidación húmeda con aire o el biotratamiento pueden ser usados para eliminar la materia orgánica antes del tratamiento con carbón pero, sin embargo, la incineración representa el método preferido para la eliminación de materia orgánica.

20 En el artículo "Conceptual process design as a prerequisite for solving environmental problems: a case study of molybdenum removal and recovery from wastewater" Mineral Engineering. 2004, vol.17, pp. 205- 215, se analiza el caso específico de una nueva planta de estireno monómero. El proceso que produce CaMoO_4 por precipitación fue seleccionado como el proceso de recuperación de molibdeno más interesante tras la evaluación de los diseños frente a factores relevantes como la seguridad, los costes, el mercado de productos, las regulaciones medioambientales y la química del proceso. Para esta opción es necesaria la incineración de la purga alcalina y la 25 acidificación antes del tratamiento para la eliminación de los compuestos orgánicos.

Todas estas publicaciones previas describen un proceso en el cual se lleva a cabo la combustión de compuestos orgánicos mediante la incineración o el uso de estos compuestos orgánicos como combustible. Es imposible 30 recuperar algún compuesto orgánico además del molibdeno.

El tratamiento de las aguas residuales de OP/SM y derivados mediante extracción con disolventes ofrece resultados insatisfactorios, ya que esos tratamientos producen una alta pérdida de disolvente, una extracción insuficiente y un efluente final con alto contenido de sólidos, gran coloración y un valor muy alto de demanda química de oxígeno (DQO). Por otro lado, el tratamiento de incineración requiere un consumo energético muy alto, mientras que el alto 35 contenido de sales de la corriente de aguas residuales complica además la operación de incineración.

Por otra parte, el ácido benzoico es usualmente obtenido mediante el proceso de oxidación de tolueno. El ácido benzoico obtenido mediante el proceso mencionado contiene una pequeña cantidad de impurezas incluso tras la eliminación de sustancias volátiles como el tolueno inicial. Las impurezas incluyen ésteres de ácido benzoico, 40 bifenilos, ácido p-fenilbenzoico, anhídrido ftálico y ácido toluico y, debido a que causan problemas relacionados con emisión de olores y coloración, deben ser eliminados del ácido benzoico producto.

Son muchos los procesos conocidos para la purificación del ácido benzoico, entre ellos la vaporización en gas inerte seguida de la cristalización bajo las condiciones descritas en US 4227018; la destilación en presencia de aminas alifáticas descrita en US 4092353; y la purificación por extracción supercrítica descrita en US 4652675; los procesos basados en la cristalización como la recristalización descritos en US 6211404. Sin embargo, ninguno de estos 45 procesos satisface todos los factores implicados en la purificación como la eficiencia, el equipamiento y los costes.

En consecuencia, existe la necesidad de un método apropiado para la revaluación de corrientes de aguas residuales generadas en los procesos de epoxidación, evitando los caros y contaminantes procesos de incineración, oxidación húmeda a altas temperaturas y presiones o una combinación de los mismos, y que permita una reducción del impacto medioambiental, reduciendo la carga orgánica y el gasto de corrientes y optimizando los tratamientos 50 posteriores.

El contenido de molibdeno en medio acuoso puede ser recuperado mediante diferentes operaciones unitarias, p. ej., la evaporación o la precipitación química. La precipitación química es preferida cuando la concentración y pureza del contenido del molibdeno son bajas. El molibdeno puede ser recuperado por precipitación química con sales de calcio para formar molibdato cálcico insoluble, ácido sulfhídrico o sulfhidrato sódico para formar sulfuro de molibdeno insoluble, o sulfato de hierro para formar un óxido mixto de hierro y molibdeno. 55

En la patente CA 1116408 A1 se describe un proceso para la recuperación del contenido de molibdeno de aguas residuales procedentes de la industria minera mediante precipitación química seguida de flotación con gas. El contenido en molibdeno es recuperado mediante la adición de un ácido mineral a la corriente acuosa para bajar su 60

pH y un metal trivalente para formar un precipitado insoluble. El pH se incrementa con una base fuerte para mejorar la recuperación y el precipitado sólido se separa de la corriente acuosa mediante flotación por gas. Otros ejemplos de prácticas semejantes se pueden encontrar en North Metal & Chemical Company Technical Bulletin: Molybdenum removal procedure (www.nmc-nic.com), y en Sutulov A., 1979, International Molybdenum Encyclopaedia, Vol. II: Processing and Metallurgy, Internet Publications, pp. 250- 252.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para la valorización de corrientes de aguas residuales generadas en procesos de epoxidación, preferentemente en procesos de coproducción de óxido de propileno y estireno monómero (OP/SM). En particular, se refiere a un proceso de recuperación de molibdeno y ácido benzoico de la purga alcalina resultante del lavado alcalino de la corriente de salida de epoxidación en el proceso de epoxidación.

De acuerdo a la presente invención, la corriente de purga alcalina, que contiene molibdeno y sodio así como materia orgánica, es tratada mediante oxidación húmeda (wet air oxidation, WAO) para generar una corriente acuosa compuesta en su mayor parte por molibdato sódico, benzoato sódico, carbonato sódico y acetato sódico. La corriente resultante, el efluente del WAO, podría no ser directamente vertida al entorno debido a la presencia de molibdeno y materia orgánica. De este modo, según la presente invención, el efluente del WAO resultante de la oxidación húmeda de la purga alcalina es acidificado, preferentemente con un ácido inorgánico, hasta un intervalo de pH comprendido entre 1,0 y 4,5, para eliminar el carbonato como dióxido de carbono y producir la precipitación del ácido benzoico.

Por consiguiente, en la etapa de acidificación se obtiene una fracción en fase sólida compuesta por ácido benzoico impuro y una fracción en fase líquida que contiene molibdeno. La fracción en fase sólida y la fracción en fase líquida son separadas, preferentemente mediante filtración, para obtener una fase sólida compuesta por ácido benzoico impuro y una fase líquida que contiene molibdeno. La fase sólida es lavada y secada para obtener ácido benzoico, mientras que la corriente de fase líquida pasa a través de al menos una resina de intercambio aniónico para producir una corriente líquida de baja concentración de molibdeno. La regeneración del lecho de intercambio aniónico con una base permite la recuperación del molibdeno como molibdato. La corriente acuosa resultante posee un bajo contenido de molibdeno; preferentemente inferior a 5 ppm, y más preferentemente inferior a 2 ppm; y puede ser convenientemente vertida tras un tratamiento convencional adicional, p. ej., un tratamiento biológico en presencia o ausencia de carbón activado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra un esquema del proceso simplificado. Un efluente de oxidación húmeda (1) es enfriado en un dispositivo intercambiador de calor (A). Un ácido mineral (2) es añadido a la corriente enfriada en un tanque agitado (B). Como resultado de la acidificación se producen dióxido de carbono, una fracción sólida rica en ácido benzoico y una fracción líquida con el molibdeno retenido. La fracción sólida rica en ácido benzoico es separada del efluente en un dispositivo de separación física, p. ej., un filtro prensa (C).

La fracción sólida obtenida en (C) es purificada en otro dispositivo de separación física (D). Se añade agua desmineralizada (4) para purificar el ácido benzoico en un dispositivo de separación física (p. ej., un filtro nucha) vía resuspensión y filtración o lavado de torta, y posterior secado con aire o nitrógeno a temperatura. Se obtiene ácido benzoico purificado. Las aguas de lavado son mezcladas con la fracción líquida que contiene el molibdeno.

La fracción líquida que contiene el molibdeno obtenida en (C) es sometida a un carrusel de intercambio iónico (E, F, G). Tras el paso por los lechos en modo de servicio (F, G), se obtiene un líquido con una concentración reducida de molibdeno. El molibdeno es acumulado en el lecho de intercambio iónico y extraído durante el modo de regeneración (E) con una base fuerte (7) para obtener un concentrado de molibdeno.

El concentrado de molibdeno procedente del lecho de intercambio iónico es químicamente precipitado en un tanque agitado (H) por adición de un ácido mineral y una solución de sulfato férrico. La recuperación del molibdeno se mejora en otro tanque agitado por adición de una base fuerte (9), obteniendo un sólido en suspensión rico en molibdeno. El sólido en suspensión rico en molibdeno es concentrado mediante dispositivos de separación centrífuga (J), y como resultado se obtiene una fase líquida con bajo contenido de molibdeno (10). La suspensión es secada con un dispositivo intercambiador de calor (K): el agua se elimina (12) y se obtiene un sólido seco rico en molibdeno.

Como alternativa, el concentrado de molibdeno procedente del lecho de intercambio iónico es evaporado mediante un dispositivo intercambiador de calor (11).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

De acuerdo a una realización de la presente invención, el dióxido de carbono generado puede ser recuperado en forma de carbonato sódico para ser usado en el proceso de coproducción de óxido de propileno y estireno.

En otra realización de la presente invención, el dióxido de carbono generado puede ser recuperado mediante absorción para ser usado como ácido en diferentes procesos, p. ej., en tratamientos biológicos.

En otra realización de la presente invención, el contenido de molibdeno recuperado como molibdato puede ser transformado en un precursor de catalizador de epoxidación y ser usado como catalizador en la reacción de epoxidación.

La primera etapa del proceso conforme a la presente invención es la oxidación húmeda (wet air oxidation, WAO) de la purga alcalina incluida en las aguas residuales de alta carga contaminante del proceso OP/SM. El proceso de oxidación húmeda es una reacción de oxidación que ocurre en fase líquida. Las reacciones ocurren a temperaturas mucho más bajas que la incineración y son requeridas altas presiones para mantener el agua en fase líquida. Debido a que el líquido no es vaporizado, la oxidación húmeda necesita menor aporte energético que la incineración para la operación autotérmica. Los hidrocarburos son convertidos en CO₂ y agua. La oxidación casi nunca es completa, de modo que parte del DQO permanece como ácidos orgánicos, tales como el ácido acético, fácilmente tratables biológicamente.

Acorde a una realización de la presente invención, el efluente de oxidación húmeda muestra un ratio entre la demanda biológica de oxígeno a 5 días (DBO5) y la demanda química de oxígeno (DQO) comprendido entre 0,6 y 0,8, preferentemente 0,7. De este modo, el efluente del WAO es fácilmente biodegradado con alta eficacia y los problemas de toxicidad en un posterior proceso biológico son solucionados.

Según una realización de la presente invención, las condiciones de operación para la etapa de oxidación húmeda son una temperatura comprendida entre 250 y 315°C, una presión comprendida entre 40 y 120 bar, una concentración de DQO de entrada comprendida entre el 5 y el 17% peso, un tiempo de reacción comprendido entre 20 y 120 min y un exceso de oxígeno, aire comprimido o una mezcla de ambos como oxidante, con el propósito de obtener una concentración de oxígeno de los gases de salida del WAO comprendida entre el 1 y el 15% vol.

Las condiciones de operación preferidas para la oxidación húmeda son una temperatura comprendida entre 255 y 295°C, una presión comprendida entre 50 y 95 bar, una concentración de DQO de entrada comprendida entre el 12 y el 16% peso, un tiempo de reacción comprendido entre 30 y 100 min y un exceso de una mezcla de oxígeno y aire comprimidos, con un contenido de oxígeno comprendido entre el 50 y el 90%, para obtener una concentración de oxígeno de los gases de salida del WAO comprendida entre el 2 y el 10% vol.

Los parámetros más preferidos para la oxidación húmeda son una temperatura de entrada del reactor comprendida entre 225 y 280°C, una temperatura de salida del reactor comprendida entre 285 y 295°C, una presión comprendida entre 93 y 95 bar, una concentración de DQO de entrada comprendida entre el 13 y el 15%wt, un tiempo de reacción comprendido entre 60 y 90 min y un exceso de una mezcla de oxígeno y aire comprimidos, con un contenido de oxígeno comprendido entre el 75 y el 85% vol., para obtener una concentración de oxígeno de gases de salida del WAO comprendida entre el 4 y el 8% vol.

Conforme a otra realización, el efluente del WAO es caracterizado por una composición comprendida entre el 1,6 y el 2,7% de acetato sódico, el 0,7 y el 1,1% de benzoato sódico, el 0,5 y el 0,8% de carbonato sódico, el 0,06 y el 0,10% de propionato sódico, el 0,06 y el 0,10% de formiato sódico y una demanda química de oxígeno comprendida entre el 2,9 y el 4,9%.

La reducción de la temperatura de precipitación del ácido benzoico resulta en un aumento del rendimiento de precipitación.

De acuerdo a una realización de la presente invención, previamente a la etapa de acidificación, el efluente de la oxidación húmeda es enfriado en un rango de temperaturas comprendido entre 2 y 50°C, preferentemente comprendido entre 5 y 40°C, más preferentemente a una temperatura comprendida entre 6 y 15°C. Así, la etapa de acidificación es llevada a cabo a esa temperatura. En una realización particularmente preferida, la etapa de acidificación es llevada a cabo a una temperatura de 10°C.

La acidificación del efluente del WAO da lugar a la eliminación del carbonato como dióxido de carbono y la producción de ácido benzoico mediante precipitación.

La etapa de acidificación es llevada a cabo por la adición de un ácido inorgánico, preferentemente seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. Preferentemente, el ácido es ácido sulfúrico.

5 Acorde a una realización de la presente invención, el pH de la corriente es acidificado hasta un pH comprendido entre 1,0 y 4,5, preferentemente a un pH comprendido entre 1,5 y 3,0. Es particularmente preferido bajar el pH hasta un rango comprendido entre 2,0 y 2,5.

10 En una realización particularmente preferida, el efluente del WAO de la etapa (i) es enfriado hasta una temperatura comprendida entre 6 y 15°C y posteriormente la corriente es acidificada a un pH comprendido entre 2,0 y 2,5.

15 Como consecuencia de la acidificación se obtienen una fracción de fase sólida que contiene ácido benzoico impuro y una fracción de fase líquida que contiene molibdeno. Muchas técnicas, generalmente conocidas por la persona cualificada, pueden ser utilizadas para separar la fase sólida de la fase acuosa. Es preferido el uso de una membrana polimérica con un tamaño medio de poro comprendido entre 0,15 y 100,00 µm. Es más preferido el uso de una membrana polimérica con un tamaño medio de poro comprendido entre 1,00 y 50,00 µm. Especialmente preferidas son las membranas poliméricas con un tamaño medio de poro comprendido entre 10,00 y 40,00 µm.

20 Según una realización particular de la presente invención, la alimentación es recirculada muchas veces a través del filtro.

De acuerdo a una realización de la presente invención, el ácido benzoico puede ser separado a velocidades de filtración comprendidas entre 3 y 100 m³/h/m² y a una presión de 1 bar, comprendidas preferentemente entre 6 y 50 m³/h/m² y a una presión de 1 bar.

25 La torta húmeda obtenida es lavada para purificar el ácido benzoico. Preferentemente, la etapa de lavado es llevada a cabo con agua desmineralizada, preferentemente a una temperatura comprendida entre 10 y 60°C, más preferentemente comprendida entre 20 y 30°C, recuperándose ácido benzoico.

30 Dada otra realización de la presente invención, la etapa de lavado es llevada a cabo mediante la suspensión de la torta húmeda con una agitación cuidadosa, preferentemente entre 5 y 20 min, más preferentemente durante 10 min. En ese caso, es necesario un ratio de agua: torta seca comprendido entre 50:1 y 2:1 p/p, preferentemente entre 10:1 y 5:1 p/p, siendo particularmente preferido 8,5: 1 p/p.

35 De manera alternativa, la etapa de lavado es llevada a cabo por permeación de agua a través de la torta, siendo necesario un ratio de agua: torta seca comprendido entre 50:1 y 10:1 p/p, siendo particularmente preferido 16:1 p/p.

40 Conforme a una realización de la presente invención, el proceso comprende además el secado de la fase sólida lavada obtenida en la etapa (iv), preferentemente en presencia de una corriente de aire o nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 5 y 100°C, preferentemente comprendida entre 40 y 80°C, más preferentemente entre 50 y 75°C, siendo particularmente preferible a 60°C; y la recuperación de ácido benzoico.

45 De este modo el ácido benzoico puede ser obtenido con una pureza de al menos el 95%, preferiblemente al menos el 98%; con un contenido en sodio inferior a 3000 ppm, preferentemente inferior a 1000 ppm; y un contenido de molibdeno inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 50 ppm.

50 La fase líquida que contiene el molibdato obtenido en la etapa de separación, tras la acidificación del efluente del WAO, es puesta en contacto con una resina de intercambio aniónico para adsorber los iones molibdato, haciéndola pasar a través de una resina de intercambio aniónico, produciendo una corriente líquida de baja concentración en molibdeno. En una realización de la presente invención, la resina de intercambio aniónico es una resina aniónica débil, preferentemente una resina aniónica macroporosa soportada en una matriz de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, siendo particularmente preferidas aquellas resinas que tengan aminas ternarias, cuaternarias o complejas como grupo funcional. De acuerdo a la realización de la presente invención, la capacidad volumétrica de las resinas está comprendida entre 1,2 y 1,9 eq/L.

55 De acuerdo a una realización, la fase acuosa que contiene el molibdato es ajustada a un pH comprendido entre 1,0 y 4,5, preferentemente a un pH comprendido entre 1,5 y 3,0, siendo particularmente preferido un pH comprendido entre 2,0 y 2,5; y la etapa de intercambio iónico es llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C, preferentemente comprendida entre 15 y 30°C, siendo particularmente preferible a temperatura ambiente.

60 De acuerdo a una realización, las condiciones de operación de la resina son:
 - Un caudal de servicio comprendido entre 1 y 20 BV/h, preferentemente comprendido entre 3 y 10 BV/h, siendo particularmente preferible a un caudal de 5 BV/h;
 - Una altura de lecho comprendida entre 0.25 y 2.50 m, preferentemente comprendida entre 0.75 y 2.00 m;

- Empleo de ciclos de entre 3 y 24h, preferentemente entre 4 y 12h, siendo particularmente preferidos de 8h.

Posteriormente, la resina de intercambio aniónico conteniendo iones molibdato se pone en contacto con una solución alcalina acuosa con pH de al menos 8 para la regeneración de la resina de intercambio aniónico, permitiendo disolver los iones molibdato para su recuperación como molibdato y una corriente de agua residual con un contenido de molibdeno inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm, la cual puede ser tratada mediante un método conocido para ser vertida al entorno.

De acuerdo a una realización de la presente invención, la regeneración de la resina de intercambio aniónico es llevada a cabo con una solución alcalina acuosa de una base seleccionada entre NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃, preferentemente NaOH a una concentración comprendida entre el 2 y el 8%, o NH₄OH a una concentración comprendida entre el 2 y el 10%. Es particularmente preferido el NaOH a una concentración del 4%. La regeneración de la resina es llevada a cabo haciendo pasar la solución alcalina acuosa a través de la resina, preferentemente a un caudal comprendido entre 1 y 14 BV/h, preferentemente entre 2 y 8 BV/h, siendo particularmente preferido un caudal de 4 BV/h, operando a contracorriente.

La corriente de agua residual obtenida tras el paso por un lecho contiene menos de 50 ppm de molibdeno, preferentemente menos de 30 ppm, y más preferentemente menos de 20 ppm.

De acuerdo a una realización, la fase acuosa que contiene el molibdato obtenida en la etapa de separación es tratada en un carrusel de al menos tres lechos de resina de intercambio aniónico, pasando a través de dos lechos en serie mientras el tercer lecho está en etapa de regeneración. Así, de acuerdo a la presente invención, es posible obtener una corriente de agua residual final, tras pasar por dos lechos en serie, con un contenido de molibdeno inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm.

El contenido en molibdeno puede ser recuperado desde la solución de molibdato mediante un método conocido. De acuerdo a una realización de la invención, el contenido en molibdeno es recuperado de la solución de molibdato por precipitación química con un reactivo comúnmente utilizado, preferentemente un reactivo seleccionado entre CaCl₂, CaSO₄, Ca(OH)₂, citrato de Fe(III), FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄. Particularmente preferido es el uso de FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ y CaCl₂; siendo más preferible Fe₂(SO₄)₃. El molibdeno es de este modo precipitado en forma de una sal u óxido insoluble.

Cuando se usa Fe₂(SO₄)₃ para precipitar el molibdeno, es preferible usar un ratio molar de Fe:Mo de entre 0.4:1 y 50:1, más preferentemente comprendido entre 6:1 y 15:1, siendo particularmente preferido un ratio molar de Fe:Mo de 8:1. Preferentemente el pH es mantenido en un rango comprendido entre 2 y 5, más preferentemente entre 3 y 4, siendo particularmente preferido un pH comprendido entre 3,2 y 3,5.

La temperatura de precipitación es preferentemente comprendida entre 25 y 100°C, más preferentemente comprendida entre 60 y 90°C, siendo especialmente preferida 80°C.

En esta realización, cuando se usa Fe₂(SO₄)₃ para precipitar el molibdeno, el efluente que contiene la sal o el óxido de molibdeno insoluble es puesto en contacto con una corriente alcalina para alcanzar un pH comprendido entre 3.7 y 8, más preferentemente un pH de 7.

La etapa de basificación es llevada a cabo mediante la adición de una base fuerte, eligiendo preferentemente una base entre NaOH, KOH o Ca(OH)₂, siendo especialmente preferible una lechada de Ca(OH)₂ al 20%.

La suspensión conteniendo molibdato es físicamente concentrada y secada para recuperar un concentrado de molibdeno con un contenido sólido de al menos un 80% y un contenido de molibdeno comprendido entre el 7 y el 10% en base seca.

De acuerdo a una realización de la presente invención, el proceso comprende además la disolución del CO₂ formado durante la etapa de acidificación (ii), en agua o en una solución de NaOH.

En la presente memoria, los siguientes términos son usados para describir la presente invención. Las definiciones proporcionadas a continuación, dentro del contexto, deben ser exclusivamente usadas, o deben ser usadas para completar las definiciones que habitualmente son conocidas por aquellos cualificados en la técnica.

DEFINICIONES

Carrusel de intercambio iónico: es una configuración típica de intercambio iónico formada por tres o más lechos de intercambio iónico que periódicamente turnan su modo de operación. En las configuraciones con tres lechos, la fracción líquida pasa a través de dos lechos en modo de servicio: lechos de primera y segunda etapa; mientras que

el tercer lecho se encuentra en modo de regeneración, lavado y acondicionamiento antes de comenzar el modo de servicio. Cuando la concentración de molibdeno de salida del primer lecho alcanza un cierto valor, los lechos son intercambiados según se describe: el lecho de la primera etapa es regenerado, lavado y acondicionado; el lecho de la segunda etapa comienza el modo de servicio de la primera etapa; el lecho acondicionado comienza a operar como segunda etapa.

Durante toda la descripción y reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes, no pretenden excluir otros aspectos técnicos, aditivos, componentes o etapas. Además, la palabra "comprende" engloba el caso de "consiste en". Objeciones adicionales, ventajas y aspectos técnicos de la invención serán objeto de estudio de expertos cualificados para la revisión de la descripción o serán adquiridos mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos son proporcionados de modo ilustrativo, y no pretenden ser restrictivos con la presente invención. Las señales de referencias relacionadas con los dibujos y puestas entre paréntesis en los ejemplos son únicamente para intentar mejorar la comprensión de la reivindicación. Además, la presente invención cubre todas las combinaciones posibles de las realizaciones particulares y preferidas aquí descritas.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Oxidación húmeda

Una corriente acuosa con la siguiente composición (% peso) y propiedades fue sometida a una oxidación húmeda: 5,0% de 1,2-propanodiol, 2,0% de fenolato sódico, 3,0% de benzoato sódico, 1,1% de acetato sódico, pH 13 y demanda química de oxígeno (DQO) de 18,2%. La oxidación húmeda fue llevada a cabo a 95 barg, 290°C y un tiempo de residencia de 85 min.

La reducción de DQO fue de aproximadamente el 70%. El efluente obtenido (1) una vez despresurizado y enfriado tuvo la siguiente composición (% peso) y propiedades: 2,7% de acetato sódico, 1,1% de benzoato sódico, <0,1% de propionato sódico, <0,1% formiato sódico, 0,8% de carbonato sódico, pH 8 y DQO de 4,9%.

Ejemplo 2. Precipitación del ácido benzoico

El efluente (1) obtenido en el ejemplo 1 fue enfriado a 10°C (A). Se añadió ácido sulfúrico al 98% peso (2), a 41,7 g/kg de efluente, y fue agitado durante 60 min (B). De este modo se obtuvieron 7,8 g de CO₂/kg de efluente como consecuencia de la acidificación del carbonato hasta pH 5 (3); se obtuvo una suspensión por precipitación de 6,9 g de ácido / L de efluente a partir de pH 4,5, y la corriente fue finalmente acidificada hasta pH 2. El ácido precipitado tenía un contenido en sales del 19% peso, con 63000 ppm de sodio y 1000 ppm de molibdeno en base seca. El ácido benzoico se sometió a una etapa de filtración a través de una membrana polimérica con un tamaño medio de poro de 0,45 µm (C).

Ejemplo 3. Precipitación de ácido benzoico

El efluente (1) obtenido en el ejemplo 1 fue precipitado a temperatura ambiente. Se añadió ácido sulfúrico al 98% (2), a 41,7 g/kg de efluente, y fue mezclado durante 60 min (B). De este modo se obtuvieron 7,8 g de CO₂/kg de efluente como consecuencia de la acidificación del carbonato hasta pH 5 (3); se obtuvo una suspensión por precipitación de 5,6 g / L de efluente desde pH 4,5, y la corriente fue finalmente acidificada hasta pH 2. El ácido precipitado tuvo un contenido en sales del 9% peso, con 28000 ppm de sodio y 600 ppm de molibdeno en base seca. El ácido benzoico precipitado fue sometido a una etapa de filtración a través de una membrana polimérica con un tamaño medio de poro de 0,45 µm (C).

Ejemplo 4. Purificación de ácido benzoico

El ácido benzoico obtenido en el ejemplo 2 fue purificado a temperatura ambiente por resuspensión y extracción con agua desmineralizada (4) con un ratio de agua: masa sólida de 8,5. La suspensión acuosa obtenida fue sometida a agitación durante 10 min y a filtración (D). Se obtuvieron 5,5 g de ácido benzoico / kg de efluente. El ácido benzoico puro (5) obtenido tuvo la siguiente composición en base seca (%peso): un 98% de ácido benzoico, <3000 ppm de sodio, <100 ppm de molibdeno.

Ejemplo 5. Purificación de ácido benzoico.

El ácido benzoico obtenido en el ejemplo 2 fue purificado a 10°C mediante filtrado extractivo con agua desmineralizada (4), con un ratio de agua:masa sólida de 16. El agua pasa a través del filtro de la torta (D), obteniéndose 5,9 g de ácido benzoico / kg de efluente. El ácido benzoico puro (5) obtenido tuvo la siguiente composición en base seca (%peso): un 98% de ácido benzoico, <1000ppm de sodio, <20 ppm de molibdeno.

Ejemplo 6. Recuperación de molibdeno

El filtrado obtenido en el ejemplo 2 fue sometido a intercambio iónico a fin de retener el contenido de molibdeno. El equipo de intercambio iónico usado consiste en un carrusel con 3 lechos de intercambio iónico (E, F, G), rellenos con una resina de intercambio aniónico débil macroporosa: Purolite® PFA-133Mo (The Purolite Company, USA). El

filtrado se hizo pasar a través de 2 lechos (F, G) durante 8 horas por cada uno, a un caudal volumétrico de 5 BV/h y con flujo descendente. La concentración de molibdeno fue reducida de 350 ppm a menos de 30 ppm en el primer lecho (F), y a menos de 2 ppm en el segundo (G), para obtener una corriente con un contenido de molibdeno reducido (6).

5 Ejemplo 7. Recuperación de molibdeno
 La precipitación del ácido benzoico tal y como se realizó en el ejemplo 2 fue repetida pero incrementando la cantidad de ácido añadida hasta pH 1. El filtrado así obtenido fue sometido a intercambio iónico a fin de retener el contenido de molibdeno. El equipo de intercambio iónico usado consiste en un carrusel con 3 lechos de intercambio iónico (E, F, G) rellenos con una resina de intercambio aniónico débil macroporosa: Purolite® A-100 (The Purolite Company, USA). El filtrado se hizo pasar a través de 2 lechos (F, G) durante 8 horas por cada uno, a un caudal volumétrico de 3 BV/h y con flujo descendente. La concentración de molibdeno fue reducida de 350 ppm a menos de 30 ppm en el primer lecho (F) y a menos de 2 ppm en el segundo (G), para obtener una corriente con un contenido de molibdeno reducido (6).

15 Ejemplo 8. Recuperación de molibdeno

Se repitió la precipitación del ácido benzoico bajo las condiciones del ejemplo 2 pero reduciendo la cantidad de ácido añadida hasta pH 3. El filtrado así obtenido fue sometido a intercambio iónico a fin de retener el contenido de molibdeno. El equipo de intercambio iónico usado consiste en un carrusel con 3 lechos de intercambio iónico (E, F, G), rellenos con una resina de intercambio aniónico, débil y macroporosa: Purolite® A-170 (The Purolite Company, USA). El filtrado se hizo pasar a través de 1 lecho (F) durante 8 horas, a un caudal volumétrico de 3 BV/h y a flujo descendente. La concentración de molibdeno fue reducida de 350 ppm a menos de 30 ppm (6).

25 Ejemplo 9. Concentración de molibdeno

El efluente obtenido en el ejemplo 6 fue fraccionado en función de la concentración de molibdeno. La fracción más concentrada, con al menos 5000 ppm de molibdeno, fue obtenida entre los 15 y 45 min. de regeneración.

30 La fracción obtenida fue sometida a un proceso de concentración de molibdeno en varias etapas. En la primera etapa (H) el concentrado fue sometido a precipitación química añadiendo una disolución de sulfato férrico al 45% peso (8), 8 moles de hierro por mol de molibdeno a recuperar. El pH se ajustó con ácido sulfúrico al 98% peso o con hidróxido sódico al 20% peso a 3,5. Tras 10 min a temperatura ambiente, el 93% del molibdeno precipitó como óxido de molibdeno.

35 Ejemplo 10. Concentración de molibdeno

El efluente obtenido en el ejemplo 6 fue fraccionado en función de su concentración de molibdeno. La fracción más concentrada, con al menos 5000 ppm de molibdeno, se obtuvo entre los 15 y 45 min de regeneración.

40 La fracción obtenida fue sometida a un proceso de concentración de molibdeno en varias etapas. En la primera etapa (H) el concentrado fue sometido a una precipitación química añadiendo una disolución de sulfato férrico al 45% peso (8), 6 moles de hierro por mol de molibdeno a recuperar. El pH se ajustó con ácido sulfúrico al 98% peso o con hidróxido sódico al 20% peso a 3,2. Tras 10 min a 80°C, el 80% del molibdeno precipitó como óxido de molibdeno.

45 Ejemplo 11. Concentración de molibdeno

El efluente obtenido en el ejemplo 6 fue fraccionado según su concentración de molibdeno. La fracción más concentrada, con al menos 5000 ppm de molibdeno, fue obtenida entre los 15 y 45 min de regeneración.

50 La fracción obtenida fue sometida a un proceso de concentración de molibdeno en varias etapas. En la primera etapa (H) el concentrado fue sometido a una precipitación química añadiendo cloruro de calcio (8), 15 moles de calcio por mol de molibdeno a recuperar. El pH se ajustó con hidróxido sódico al 20% wt a 12. Tras 10 min a temperatura ambiente (25°C), el 95% del molibdeno precipitó como molibdato cálcico.

55 Ejemplo 12. Concentración de molibdeno

La suspensión obtenida en el ejemplo 9 fue sometida a una segunda etapa de precipitación (I) a fin de reducir el exceso de hierro de la primera etapa de precipitación. Se añadió hidróxido cálcico al 20% wt hasta pH 7 (9). Tras 10 min a temperatura ambiente (25°C), la concentración de hierro disminuyó en la fase líquida de 2500 ppm a <50 ppm. El rendimiento de recuperación del molibdeno aumentó un 2%.

60 Ejemplo 13. Concentración de molibdeno

La suspensión obtenida en ejemplo 12 fue sometida a una etapa de separación sólido-líquido (J), mediante separación centrífuga a 2770g durante 10 min. Se obtuvieron, una fase de molibdeno concentrado con al menos un

20% de sólidos y una fase clara (10). La fase concentrada fue sometida a una etapa de secado (K) para concentrar los sólidos al 80% (12). La fase concentrada obtenida tuvo un contenido de molibdeno del 7% en base seca (13).

Ejemplo 14. Concentración de molibdeno

5 El efluente obtenido en el ejemplo 6 fue fraccionado en función de su concentración de molibdeno. La fracción más concentrada, con al menos 5000 ppm de molibdeno, fue obtenida entre los 15 y 45 min de regeneración.

La fracción obtenida (11) fue sometida a una etapa de concentración por evaporación a 105°C. Tras eliminación del agua (12) se obtuvo una fase concentrada con un contenido mínimo del 11% de molibdeno (13).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la recuperación de molibdeno y ácido benzoico de la corriente acuosa alcalina de un proceso de epoxidación, que comprende las siguientes etapas:
- (i) oxidación húmeda de la corriente acuosa alcalina;
- 5 (ii) acidificación de la corriente generada en la etapa (i) a un pH comprendido entre 1,0 y 4,5 para obtener una fracción de fase sólida que contiene impurezas de ácido benzoico y una fracción de fase líquida que contiene molibdeno;
- (iii) separación de la fracción de fase sólida y la fracción de fase líquida de la etapa (ii);
- (iv) lavado de la fracción de fase sólida en la etapa (iii) con agua desmineralizada para recuperar el ácido benzoico;
- 10 (v) paso de la fracción de fase líquida separada en la etapa (iii) a través de al menos un lecho de resina de intercambio aniónico para producir una corriente líquida con baja concentración de molibdeno;
- (vi) regeneración de la resina de intercambio aniónico con una base para recuperar el molibdeno como molibdato.
- 15 2. El proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, donde la etapa de oxidación húmeda (i) es llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 250 y 315°C, una presión comprendida entre 40 y 120 bar, un contenido a la entrada de demanda química de oxígeno de entre el 5 y el 17% wt, un tiempo de reacción comprendido entre 20 y 120 min, un exceso de oxígeno, aire comprimido o una mezcla de ambos como oxidante, a fin de obtener una concentración de oxígeno comprendida entre el 1 y el 15% en volumen de gas de salida de la oxidación húmeda.
- 20 3. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde la etapa de acidificación (ii) es llevada a cabo con un ácido seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido hidrociorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico.
4. El proceso, de acuerdo a la reivindicación 3, donde el ácido es el ácido sulfúrico.
- 25 5. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 4, donde previamente a la etapa de acidificación (ii), el efluente de la etapa de oxidación húmeda (i) se enfría a una temperatura comprendida entre 2 y 50°C.
6. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, donde el efluente de la etapa de oxidación húmeda (i) se enfría a una temperatura comprendida entre 6 y 15°C y posteriormente la corriente es acidificada hasta un pH comprendido entre 2,0 y 2,5.
- 30 7. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, donde la etapa de separación (iii) es llevada a cabo mediante filtración con una membrana polimérica con un tamaño medio de poro comprendido entre 0,15 y 100,00 µm.
- 35 8. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 7, donde la etapa de lavado (iv) es llevada a cabo con agua desmineralizada con un ratio agua: fase sólida comprendido entre 50:1 y 2:1 w/w.
- 40 9. El proceso de acuerdo a la reivindicación 8, que además comprende el secado de la fase sólida lavada obtenida en la etapa (iv) a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C y la recuperación del ácido benzoico.
10. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 9, donde la resina de intercambio aniónico es una resina aniónica débil, con grupos funcional es basados en aminas ternarias, cuaternarias o complejas.
- 45 11. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10, donde la fase líquida que contiene el molibdeno obtenida en la etapa (iii) es tratada es un carrusel de al menos 3 lechos de resinas de intercambio aniónico.
- 50 12. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 11, donde la recuperación del molibdeno de la resina de intercambio aniónico es llevada a cabo con un reactivo seleccionado entre CaCl₂, CaSO₄, Ca(OH)₂, citrato de Fe(III), FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄.
- 55 13. El proceso de acuerdo a la reivindicación 12, donde el reactivo es Fe₂(SO₄)₃.
14. El proceso de acuerdo a la reivindicación 13, donde la suspensión resultante, que contiene el compuesto de molibdato, es puesto en contacto con una lechada de Ca(OH)₂ al 20%, y la suspensión resultante, que contiene el compuesto de molibdato, se seca para la recuperación del contenido de molibdeno comprendido entre el 7 y el 10% en base seca.
- 60

15. El proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 14, que además comprende la disolución en agua o en disolución acuosa de NaOH del CO₂ obtenido durante la etapa de acidificación (ii).

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

- 10 **EP 2277834**
US 558507
EP 0918763
US 4227018
US 4092353
US 4652675
15 **US 6211404**
CA 1116408
North Metal & Chemical Company Technical Bulletin: Molybdenum removal procedure.
Sutulov A., 1979, International Molybdenum Encyclopaedia, Vol. II: Processing and Metallurgy, Internet Publications,pp. 250-252.
20 **"Conceptual process design as a prerequisite for solving environmental problems: a case study of molybdenum removal and recovery from wastewater". Mineral Engineering. 2004, vol.17, pp.205-215.**

•