

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 852**

51 Int. Cl.:

C07C 51/43	(2006.01)
C07C 63/26	(2006.01)
C02F 9/00	(2006.01)
B01D 61/24	(2006.01)
B01D 61/58	(2006.01)
C07C 51/16	(2006.01)
C07C 51/42	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2014 PCT/GB2014/052361**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15022493**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2014 E 14749979 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3033323**

54 Título: **Procedimiento para recuperar agua, metal y productos orgánicos a partir de la producción de ácido policarboxílico**

30 Prioridad:

14.08.2013 GB 201314561

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2017

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES
LIMITED (100.0%)
10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG, GB**

72 Inventor/es:

**ROBERTS, SIMON y
GRAY, JULIAN STUART**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 641 852 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recuperar agua, metal y productos orgánicos a partir de la producción de ácido policarboxílico

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de corrientes efluentes a partir de la producción de ácidos policarboxílicos aromáticos. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de corrientes efluentes a partir de la producción de ácido tereftálico o ácido isoftálico.
- 10 **[0002]** Típicamente, el ácido tereftálico bruto se produce mediante la oxidación de *p*-xileno. La oxidación se realiza generalmente usando ácido acético como disolvente en presencia de un catalizador. Se enfría entonces la solución por etapas para cristalizar el ácido tereftálico. Los cristales de ácido tereftálico deben retirarse entonces del disolvente ácido acético y esto se lleva a cabo comúnmente mediante separación tal como mediante el uso de centrífugas o filtros. Se someten entonces los cristales retirados a una etapa de secado para retirar la humedad residual. El ácido tereftálico bruto no es generalmente de suficiente calidad para uso en la producción de productos de poliéster y puede someterse entonces a un procedimiento de purificación.
- 15 **[0003]** En el procedimiento de purificación, en este procedimiento, se suspende el ácido tereftálico bruto con agua de alta pureza, generalmente agua desmineralizada. Se calienta entonces esta suspensión para disolver completamente todos los productos orgánicos, preparando una solución que se somete entonces a hidrogenación en un reactor de hidrogenación que contiene un catalizador adecuado. La impureza intermedia principal en el ácido tereftálico bruto es 4-carboxibenzaldehído. En el reactor de hidrogenación, se hidrogena este a otro intermedio de reacción conocido como ácido para-toluico. Después de la hidrogenación, se pasa entonces la solución a través de una serie de cristalizadores en que cristaliza el ácido tereftálico purificado mientras que el ácido *p*-toluico permanece en solución. Se recuperan entonces los cristales de ácido tereftálico por separación, tal como mediante el uso de centrífugas, filtros de presión y similares. El agua que contiene productos orgánicos tales como ácido *p*-toluico, cualquier ácido tereftálico disuelto y metales catalizadores, se recuperará a partir del procedimiento de separación.
- 20 **[0004]** El ácido isoftálico se produce mediante un procedimiento similar en que se somete meta-xileno a oxidación en presencia de un catalizador. El resto del procedimiento de separación y purificación es similar al descrito anteriormente con relación al ácido tereftálico.
- 25 **[0005]** Otros ácidos carboxílicos aromáticos se tratarán también de manera similar. Por facilidad de referencia, la discusión de los procedimientos de la técnica anterior y de la presente invención será con particular referencia a ácido tereftálico, pero se entenderá que los comentarios se aplican igualmente a otros ácidos carboxílicos aromáticos incluyendo ácido isoftálico.
- 30 **[0006]** Cuando se separan los cristales del producto ácido carboxílico aromático, lo que queda es generalmente conocido como "aguas madre" o "líquido madre". El término "aguas madre" debería considerarse por lo tanto en consecuencia. Las aguas madre constituyen la corriente efluente principal en términos de volumen a partir del procedimiento de producción de ácido policarboxílico aromático. Esta corriente comprende agua, que es generalmente agua desmineralizada, que se ha usado en la sección de purificación de la planta de producción junto con metales catalizadores, los denominados "metales de corrosión" y productos orgánicos.
- 35 **[0007]** Los metales catalizadores presentes dependerán del catalizador usado en el procedimiento de reacción. Para la producción de ácido tereftálico o ácido isoftálico, los metales catalizadores pueden incluir cobalto y manganeso. Los "metales de corrosión" pueden incluir hierro, níquel y cromo. Estos metales son aquellos que proceden de la corrosión de los recipientes, etc. en que ocurre el procedimiento de producción.
- 40 **[0008]** Los productos orgánicos presentes en las aguas madre entran en dos categorías, productos orgánicos disueltos y sólidos orgánicos suspendidos. La cantidad de productos orgánicos que están en la fase disuelta dependerá de la solubilidad del producto orgánico particular a la temperatura de las aguas madre a medida que deja el paso de separación. La cantidad de productos orgánicos que estarán presentes en forma de sólidos suspendidos depende de la eficacia del dispositivo de separación usado para retirar el producto deseado. Los medios de separación adecuados incluyen múltiples pasos de centrífugas o medios de filtración tales como filtros rotativos a presión o filtros rotativos a vacío. Cualquiera que sea la tecnología usada para la separación, se entenderá que el sistema de separación es improbable que sea completamente eficaz y así ocurre cierto escape en este paso de separación primaria, de modo que algunos sólidos suspendidos se escapan con las aguas madre.
- 45 **[0009]** Cualquier pérdida de los materiales usados para crear ácidos policarboxílicos representa una pérdida financiera para el procedimiento y también una pérdida de la eficacia del procedimiento. Para hacer el procedimiento económico, es importante hacer todos los esfuerzos por recuperar todos los productos orgánicos posibles a partir del procedimiento. Además, la presencia de productos orgánicos en las aguas madre puede tener efectos nocivos sobre el ambiente si se retienen en el efluente, y como tal la retirada de los productos orgánicos es importante para
- 50
- 55
- 60

minimizar el impacto ambiental. El documento WO2010/032263 describe un procedimiento para la recuperación de materiales valiosos a partir de la fabricación de ácido tereftálico. Se describe un ejemplo de un procedimiento para el tratamiento de una corriente de aguas madre en el documento WO2010/122304. En este procedimiento, se enfría la corriente de aguas madre a aproximadamente 40 a 50 °C de tal modo que precipiten muchos de los productos orgánicos disueltos restantes. Estos productos orgánicos precipitados, y cualquier sólido suspendido restante, pueden recuperarse entonces mediante un segundo paso de filtración y devolverse aguas arriba a la sección de oxidación de la planta. Se hace referencia a menudo a esta separación secundaria como filtro de aguas madre o filtro de líquido madre. Como la cantidad de sólido para recuperar en esta separación secundaria es significativamente menor que la recuperada en la separación primaria, puede usarse un filtro de mayor eficacia. Los ejemplos de filtros de mayor eficacia incluyen filtros de velas. La corriente de filtrado resultante de la separación secundaria comprende principalmente agua que está saturada con los productos orgánicos disueltos restantes, incluyendo materiales intermedios no reaccionados y productos. Aunque pueden permanecer algunos sólidos suspendidos, la cantidad de estos será generalmente despreciable. Convencionalmente, esta corriente se envía entonces a una planta de tratamiento de efluentes. Esta planta tiene que ser suficientemente grande para manejar el gran caudal volumétrico del efluente. La corriente de filtrado puede tratarse biológicamente antes de descargarse al ambiente. La descarga puede ser a un río u océano o puede usarse en otro lugar con fines de irrigación. Limpiar el efluente de este modo minimiza el impacto biológico sobre el ambiente. Sin embargo, sigue representando una pérdida de la eficacia global ya que los productos orgánicos en las aguas madre, que derivan de la costosa materia prima, se destruyen por la actividad biológica y por lo tanto no hay oportunidad de recuperarlos para el procedimiento. Históricamente, el volumen de agua requerido en la producción de estos ácidos policarboxílicos, particularmente ácido tereftálico o ácido isoftálico, es considerable. Esto puede suponer una carga significativa sobre los recursos hídricos disponibles. Por lo tanto, es deseable construir plantas en zonas donde estén disponibles grandes volúmenes de agua y por ello pueden restringirse las localizaciones adecuadas para plantas.

25 **[0010]** Además, es necesario que el agua disponible sea de una calidad suficientemente alta para ser utilizable. En algunas situaciones, puede ser necesario tratar el agua antes de usarla para obtener el nivel de pureza deseado.

30 **[0011]** En un ejemplo, se construyó una planta del producto ácido tereftálico en Taiwán. La zona sufría sequía y la calidad del agua era mala. Por lo tanto, se sugirió que debería usarse un sistema de recuperación de agua en que el agua de desecho tratada a partir de la planta de tratamiento de efluentes se devuelve como alimentación a la unidad de recuperación de agua. Esto se detalla en <http://www.dow.com/scripts/litorder.asp?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00451.pdf>.

35 **[0012]** En el procedimiento propuesto, se trataron inicialmente las aguas madre en una planta de tratamiento de efluentes y se limpiaron posteriormente en diversos pasos que incluyen desinfección, seguida de niveles crecientemente finos de filtración y esterilización antes de que la corriente estuviera en condiciones adecuadas para alimentarse a una unidad de membrana de ósmosis inversa, donde podía recuperarse una porción del agua. Los productos orgánicos restantes después del paso de filtración se trataron biológicamente en la planta de tratamiento de efluentes y por tanto se perdieron del procedimiento. El agua recuperada podía tratarse entonces además en una unidad de producción de agua desmineralizada para obtener el nivel deseado de purificación. Aunque este procedimiento posibilita reciclar el agua, tiene altos costes de capital y operativos ya que el sistema tiene que ser capaz de manejar el flujo volumétrico completo.

45 **[0013]** Se describe un procedimiento alternativo en el documento EP 164402. Este procedimiento se refiere al tratamiento de agua de lavado, que se entenderá que es las aguas madre, a partir del procedimiento para la fabricación de ácido tereftálico. Se enfría en primer lugar el agua de lavado a menos de 60 °C para precipitar todos los productos orgánicos posibles. Los productos orgánicos precipitados pueden retirarse entonces por filtración antes de pasar la corriente a través de un lecho de resina de intercambio catiónico para retirar el catalizador metálico y entonces a través de un lecho de resina aniónica para retirar los productos orgánicos disueltos. El agua tratada puede devolverse entonces al procedimiento de fabricación.

55 **[0014]** Es necesario tener enfriamiento para precipitar una parte sustancial de los productos orgánicos, puesto que los componentes orgánicos son muy incrustantes y si no se retiran bloquearían rápidamente el filtro o los lechos de intercambio iónico. Sin embargo, puede ser difícil mantener un control de temperatura estricto, particularmente en la operación por lotes de la clase requerida por los lechos de intercambio iónico. Si la temperatura es demasiado alta, la resina se dañará y si es demasiado baja puede ocurrir precipitación adicional que dará como resultado el bloqueo de los lechos.

60 **[0015]** Es un problema adicional con el procedimiento de resina de intercambio iónico que las resinas tienen solo una capacidad finita de retirar los iones catalizadores y productos orgánicos. Una vez se agota la resina, tendrá que regenerarse. Esto requiere el uso de productos químicos. Tienen que proporcionarse tanques de almacenamiento y bombas adicionales para manejar los productos químicos de regeneración y los lavados de resina. Se entenderá que esto aumenta el coste y complejidad del sistema para instalación y operación.

5 [0016] Es un problema adicional que el procedimiento del documento EP 164402 requiere el uso de un ácido fuerte, tal como ácido bromhídrico, para regenerar la resina de intercambio catiónico. Se sugiere que el ácido bromhídrico puede devolverse al procedimiento de oxidación con los metales catalizadores recibidos. Sin embargo, como se discute en el documento US2003/0078451, el ácido bromhídrico es altamente corrosivo. Esto crea sus propios problemas de manejo. Además, la presencia del ácido a una concentración demasiado alta puede conducir a una corrosión aumentada en la sección de oxidación de la planta. Por tanto, no se prefiere el uso del procedimiento de intercambio iónico.

10 [0017] Se describe un procedimiento alternativo para la recuperación de catalizador y productos orgánicos a partir de una corriente de aguas madre de ácido tereftálico en el documento US7314954. Se pasa la corriente a través de una resina de intercambio aniónico y se suministra entonces a un sistema de tratamiento de aguas por ósmosis inversa antes de devolverse a la sección de purificación de la planta. La corriente está saturada con productos orgánicos que son solo ligeramente solubles en la corriente acuosa. Por lo tanto, se sugiere que la temperatura de la alimentación se caliente de 5 a 10 °C para alejar la corriente de la saturación y evitar cualquier precipitación en la resina de intercambio iónico. Sin embargo, la elevación de temperatura tiene que ser controlada, ya que si la temperatura de la corriente es demasiado alta la resina se dañará. Es una desventaja de este procedimiento que puede ocurrir incrustación de la membrana de unidad de ósmosis inversa con materia orgánica a medida que la corriente se concentra. El requisito de controles estrechos de temperatura requerido por este procedimiento puede significar que cualquier perturbación en la operación de la planta o ligeras fluctuaciones de temperatura darían como resultado la rápida incrustación de la membrana, que tendría entonces que reemplazarse.

25 [0018] Se describe una propuesta adicional para tratar la corriente de aguas madre en el documento US 6254779. En este procedimiento, se añade base a las aguas madre para elevar el pH de la corriente antes de someter los productos orgánicos a oxidación en una planta de tratamiento de efluentes de base biológica o en un sistema de oxidación por aire húmedo. Esta oxidación de los productos orgánicos los convierte en dióxido de carbono, agua e iones (bi)carbonato, y como tales no pueden recuperarse y se pierden del sistema. La corriente de agua de desecho resultante está libre de productos orgánicos y puede alimentarse a una membrana para separar la corriente en un permeado que se recicla a una corriente de agua limpia y un retenido que contendrá cationes alcalinos e iones carbonato. El retenido puede reciclarse para uso en la etapa de adición de base.

30 [0019] La etapa de adición de base se usa principalmente para preparar la corriente para la planta de tratamiento de efluentes biológicos, donde el pH debe estar dentro de un intervalo estrecho que es adecuado para los microorganismos empleados en el procedimiento. Si el pH está fuera del intervalo deseado, los microorganismos morirán y cesará la destrucción de los productos orgánicos. Típicamente, el pH deseado está en el intervalo de 6,5 a 8. El control del pH es particularmente importante si se usa un procedimiento de digestión de tipo anaeróbico.

35 [0020] Una segunda razón para introducir base en la corriente es que los metales catalizadores cobalto y manganeso se convierten en la forma de hidróxido o carbonato insoluble que puede recuperarse fácilmente entonces en forma de un precipitado.

40 [0021] Se establece una alternativa adicional en el documento WO 01/12302, en que se trata el agua de desecho de un procedimiento de purificación de ácido tereftálico en una serie de operaciones de purificación discretas. Se pasa en primer lugar la corriente a través de un filtro para retirar los productos orgánicos insolubles. Se pasa entonces este filtrado a través de una resina de intercambio iónico que captura los metales en la corriente. Se suministra entonces la corriente a un sistema de membrana de ósmosis inversa que produce un permeado de agua limpia y una corriente de retenido que contiene los productos orgánicos solubles. Se devuelve el permeado al procedimiento de purificación, mientras que se suministra el retenido a una planta de tratamiento de efluentes.

45 [0022] Algunos de los productos orgánicos solubles se convierten en sales de sodio. Sin desear ligarse a teoría alguna, se cree que el lecho de resina de intercambio iónico es responsable de la síntesis de sales de sodio, puesto que se liberan iones de sodio del lecho de resina durante el uso. Estos iones de sodio reaccionan con los ácidos orgánicos formando las sales. Sin embargo, la cantidad de iones de sodio liberados está directamente relacionada con la cantidad de catalizador y metal de corrosión capturados en la resina. Puesto que la concentración de productos orgánicos solubles es mucho mayor que la concentración de iones metálicos en el agua de desecho, habrá insuficiente sodio liberado a partir de la resina para neutralizar totalmente los ácidos orgánicos. Por tanto, a medida que aumenta la concentración de ácido orgánico en el retenido, se superará dado el caso el límite de solubilidad causando la precipitación de ácidos orgánicos en el retenido, conduciendo al incrustamiento de la membrana.

50 [0023] Aunque el procedimiento de la técnica anterior ofrece diversas opciones para tratar las aguas madre, cada una sufre diversas desventajas e inconvenientes y no aborda necesariamente cada uno de los componentes de las aguas madre ni posibilita recuperar los componentes para reciclaje. Además, muchos procedimientos están restringidos por los límites de solubilidad y por lo tanto pueden recuperar solo pequeñas cantidades de agua.

[0024] Es por lo tanto deseable proporcionar un procedimiento para el tratamiento de aguas madre a partir de un procedimiento de producción de ácido carboxílico que posibilite proporcionar una corriente de agua que sea de suficiente pureza para posibilitar su reutilización o desecho sin riesgo para el ambiente, así como proporcionar la recuperación de metales y productos orgánicos a partir de la corriente. Adicionalmente o como alternativa, es deseable proporcionar un procedimiento que sea eficaz y económico tanto en costes de capital como operativos. Es también deseable proporcionar un procedimiento que no requiera construir la planta de ácido carboxílico aromático en regiones que tengan un suministro de agua abundante o construir con una planta de tratamiento de efluentes completa para recuperar tanto metales como productos orgánicos a partir de la corriente de aguas madre de ácido policarboxílico.

[0025] Por tanto, según la presente invención, se proporciona un procedimiento para recuperar agua, metales, productos orgánicos solubles y productos orgánicos insolubles a partir de una corriente de aguas madre del paso de separación de un procedimiento para la producción de un ácido policarboxílico, en el que el procedimiento comprende:

- (a) enfriar la corriente a una temperatura a la que precipiten los productos orgánicos solubles;
- (b) separar los productos orgánicos precipitados de una corriente líquida y reciclar dichos productos orgánicos al procedimiento para la producción del ácido policarboxílico;
- (c) tratar entonces la corriente líquida de la etapa (b) con una base para convertir los productos orgánicos restantes en la forma de sal alcalina y convertir los metales presentes en una forma insoluble;
- (d) recuperar los metales insolubles a partir de una corriente líquida;
- (e) pasar la corriente líquida de la etapa (d) que comprende las sales alcalinas de los productos orgánicos a una unidad de separación de membrana donde se separa en un permeado que contiene agua y un retenido que comprende agua y sales orgánicas alcalinas;
- (f) recuperar el permeado y reciclar el mismo al procedimiento para la producción de ácido policarboxílico; y
- (g) recuperar el retenido.

La corriente de aguas madre de ácido policarboxílico se produce a partir del paso de separación de la sección de purificación de la planta y está típicamente a aproximadamente 140 °C a aproximadamente 160 °C y a una presión de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6 bara. Cualquier producto orgánico disuelto en la corriente en este paso estará a su límite de solubilidad asociado a las condiciones de temperatura y presión a las que se llevó a cabo la separación primaria. Los productos orgánicos disueltos incluyen productos intermedios y posiblemente también algo del producto deseado final. Pueden estar presentes también cristales finos de los ácidos de producto si se han escapado del medio de separación primario. El enfriamiento de la corriente de alimentación de la etapa (a) puede llevarse a cabo mediante cualquier medio adecuado. En una disposición, se despresuriza la corriente de aguas madre. A medida que se despresuriza la corriente, se enfriará. En una disposición, la evaporación instantánea de la corriente la despresurizará a presión atmosférica. Esto causará que la corriente se enfríe a alrededor de 100 °C, que es el punto de ebullición del componente principal, agua. A medida que la corriente se enfría, precipitarán algunos de los productos orgánicos en la corriente líquida. Puesto que la solubilidad de los productos orgánicos depende de la temperatura de la corriente de aguas madre de ácido policarboxílico, es importante reducir la temperatura a lo más bajo posible para maximizar la recuperación inicial de los componentes orgánicos. Por lo tanto, la corriente puede enfriarse además a 40 a 60 °C. Este enfriamiento adicional puede conseguirse mediante cualquier procedimiento adecuado. Los procedimientos adecuados incluyen el uso de un intercambiador de calor. Adicionalmente, o como alternativa, la presión de la corriente de aguas madre puede reducirse además de modo que la corriente experimente enfriamiento instantáneo en condiciones de vacío.

[0026] Los sólidos precipitados pueden separarse entonces y recuperarse mediante cualquier medio adecuado. Se entenderá que la corriente puede incluir también sólidos suspendidos anteriormente. Estos pueden separarse también y recuperarse mediante cualquier medio adecuado. Típicamente, los sólidos pueden retirarse por filtración. Puede usarse cualquier medio de filtración adecuado. Los ejemplos de filtros adecuados incluyen filtros de velas y filtros rotatorios a presión.

[0027] Los sólidos orgánicos separados pueden reciclarse de vuelta al procedimiento para la producción de ácido policarboxílico. Cuando el procedimiento es para la producción de ácido tereftálico, se mezclarán típicamente los sólidos orgánicos separados con ácido acético antes de devolver a la reacción de oxidación, donde cualquier producto orgánico intermedio, tal como ácido p-toluico en el caso de la producción de ácido tereftálico, puede oxidarse además hasta el ácido tereftálico deseado. Mediante este medio, no se pierden los productos orgánicos deseables del procedimiento y como tales mejoran la eficacia y economía del procedimiento.

[0028] Una vez se retiran los productos orgánicos precipitados, la corriente resultante comprenderá agua, productos orgánicos disueltos y metales disueltos.

[0029] El líquido del que se retiran los productos orgánicos precipitados se mezcla entonces con una base para aumentar el pH de la corriente. En una disposición, la adición de la base puede aumentar el pH a al menos 8 y

preferiblemente más.

[0030] Puede usarse cualquier base adecuada. En una disposición, pueden usarse hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o hidróxido de amonio. La adición de base convierte los productos orgánicos disueltos en la corriente en sus formas de sal alcalina. Por tanto, por ejemplo, el ácido p-toluico se vuelve p-toluato de sodio y el ácido tereftálico se vuelve tereftalato de sodio. Estos compuestos tienen una solubilidad mucho mayor que sus contrapartidas ácidas y como tales la conversión previene la precipitación de los productos orgánicos cuando se concentra la corriente en la parte aguas abajo del procedimiento. Preferiblemente, se añadirá suficiente base para convertir todos los productos orgánicos presentes en la corriente en su forma de sal alcalina. Esto previene la precipitación de los productos orgánicos en la unidad de separación de membrana posterior.

[0031] La adición de base posibilita que los metales presentes en la corriente se conviertan en la forma insoluble, que puede precipitar de la corriente. Cuando la base es hidróxido de sodio, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio, precipitarán los metales catalizadores tales como cobalto y manganeso en forma de, por ejemplo, óxidos de cobalto, hidróxidos de cobalto, carbonatos de cobalto, óxidos de manganeso, hidróxidos de manganeso y carbonatos de manganeso. La producción de sales metálicas ocurrirá no solo para los metales catalizadores, sino que se prevé que la mayoría, si no todos, los metales presentes en la corriente de aguas madre precipiten de la solución. Por tanto, se entenderá que la adición de base posibilitará que metales tales como hierro, níquel y cinc precipiten de la corriente. Esto ofrece ventajas ambientales puesto que la descarga de efluente final no incluirá estos metales pesados.

[0032] Los metales precipitados pueden separarse entonces de la corriente líquida. Esto puede conseguirse mediante cualquier medio adecuado. Pueden usarse filtros de cartucho o ultrafiltros. En una disposición, puede usarse una serie de medios de filtración con fineza creciente de los medios de filtración. En una disposición, puede usarse una filtración gruesa para retirar cualquier producto orgánico precipitado, y una etapa de filtración más fina para retirar los metales catalizadores precipitados u otros sólidos finos.

[0033] Aunque se prevé que los sólidos metálicos recuperados serán ricos en metales catalizadores tales como cobalto y manganeso, se apreciará que se requerirá generalmente un refinado adicional para extraer los metales catalizadores deseados antes de reciclarse a la planta de oxidación.

[0034] En una disposición, pueden usarse carbonato de sodio o bicarbonato de sodio como base en lugar de hidróxido de sodio, puesto que los carbonatos metálicos precipitados pueden recogerse y mezclarse con ácido acético, formando acetatos metálicos que pueden reciclarse fácilmente a la planta de oxidación.

[0035] En una disposición, particularmente cuando se usa una base de carbonato, puede llevarse a cabo el ajuste de pH por pasos, el primer paso comprende un ajuste de pH inicial para precipitar los metales catalizadores que se recuperan por filtración, seguido de un segundo paso con un ajuste de pH adicional para precipitar cualquier metal restante tal como los metales de corrosión, que pueden recogerse por filtración para eliminación.

[0036] Una vez se han filtrado las sales metálicas alcalinas del filtrado de corriente de aguas madre de ácido policarboxílico, se pasa la corriente resultante, que generalmente será transparente, a una unidad de separación de membrana. En la unidad de separación de membrana, se divide la corriente en un permeado y un retenido.

[0037] El permeado comprende agua que es generalmente de suficiente pureza y calidad para reciclarse a una sección de purificación del procedimiento de producción. Esto ofrece el beneficio de que no haya el requisito de obtener grandes volúmenes de agua desmineralizada o de proporcionar una planta de desmineralización separada. Esto significa que la planta no tiene que construirse cerca de una fuente de agua significativa.

[0038] Mediante el procedimiento de la presente invención, puede ser posible recuperar aproximadamente el 75 % o más del agua de la corriente de aguas madre y reciclarla directamente a la sección de purificación de la planta sin que el agua requiera tratamiento. Por tanto, en un aspecto de la presente invención, el permeado de la unidad de separación de membrana comprenderá aproximadamente un 75 % o más de la alimentación alimentada a la unidad de separación de membrana. Por lo tanto, puede ser necesario suministrar aproximadamente un 25 % o menos del agua necesaria para la parte de purificación del procedimiento desde una fuente de agua desmineralizada externa.

[0039] El retenido, que tiene una mayor concentración de productos orgánicos que la alimentación a la unidad de separación de membrana, puede reciclarse a la alimentación a la unidad de separación. Esta recirculación posibilita mantener una alta velocidad de flujo transversal a través de la superficie de membrana.

[0040] Se realizará una purga generalmente para reducir la acumulación de sales orgánicas. Esta purga puede tratarse por medios convencionales para tratar efluentes antes de descargarse. Por lo tanto, se entenderá

que el volumen para tratar es significativamente menor que el sometido al tratamiento de efluente en procedimientos de la técnica anterior. Por tanto, puede usarse una planta menor que reduce los costes de capital y operativos y cualquier impacto ambiental.

5 **[0041]** En una disposición, el retenido puede tratarse para recuperar los productos orgánicos.

[0042] En una disposición alternativa, el retenido puede calentarse para evaporar el agua. El agua evaporada puede entonces condensarse. Puesto que los productos orgánicos contenidos en el retenido, tales como p-toluico, están en forma básica, no hervirán con el agua y por lo tanto esta agua es también de pureza suficiente para reciclar al paso de purificación del procedimiento de producción. Aunque la evaporación no es adecuada para uso en la corriente de aguas madre completa debido a los altos costes por la entrada de energía requerida, puesto que el retenido puede ser tan pequeño como un 25 % de la corriente original, puede ser económico usar la evaporación para separar más agua. Esto podría aumentar la cantidad de agua reciclada tanto como a un 95 % del contenido de agua original de la corriente de aguas madre.

15 **[0043]** Como alternativa al tratamiento de evaporación del retenido, puede emplearse una unidad de separación de membrana de segundo paso. En esta disposición, puede alimentarse el retenido de la primera unidad de separación de membrana a una segunda unidad de separación de membrana que funcionará de modo similar a la primera. El líquido recuperado puede reciclarse junto con el permeado de la primera unidad de separación de membrana para reciclar. En una alternativa, puede alimentarse de vuelta a la unidad de separación de membrana de primer paso.

20 **[0044]** El retenido, o el retenido que se ha sometido a separación de agua adicional como se detalla anteriormente, puede tratarse con un ácido para reducir el pH de modo que las sales orgánicas se conviertan de vuelta a los ácidos orgánicos originales. Puesto que los productos orgánicos están ahora presentes a una mayor concentración, precipitarán de la solución y pueden recuperarse usando medios de separación sólido-líquido convencionales. Los ácidos adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido acético y ácido bromhídrico. Los sólidos orgánicos recuperados pueden reciclarse de vuelta a la planta de oxidación o eliminarse.

25 **[0045]** La corriente acuosa restante contiene bajos niveles de sales metálicas alcalinas, y cantidades traza de componentes orgánicos. Esta corriente puede eliminarse usando una planta de tratamiento de efluentes de un tamaño muy reducido en comparación con los ejemplos de la técnica anterior. La retirada de todo el componente orgánico posible del retenido es beneficiosa puesto que reducirá la demanda biológica y/o química de oxígeno en la planta de tratamiento de efluentes aguas abajo.

30 **[0046]** Debido al pequeño volumen del efluente residual, se vuelven económica y técnicamente viables técnicas tales como procedimientos de tratamiento basados en la oxidación como alternativas al tratamiento biológico de efluentes.

35 **[0047]** Por lo tanto, se entenderá que la presente invención ofrece un número significativo de ventajas frente a las disposiciones de la técnica anterior. El procedimiento posibilita recuperar un volumen significativo de agua antes de la planta de tratamiento de efluentes, lo que posibilita usar una planta de tratamiento de efluentes menor. Por tanto, se requiere menos terreno para la construcción de la planta de tratamiento de efluentes y es más barata de gestionar.

40 **[0048]** Como el agua es de suficiente pureza para reciclarse directamente al paso de purificación del procedimiento de producción, se obvia la necesidad de una unidad de desmineralización, lo que mejora la economía. Además, la recuperación de los productos orgánicos y su reciclaje al procedimiento de oxidación posibilita conseguir un procedimiento más eficaz y económico.

45 **[0049]** El ácido policarboxílico es preferiblemente ácido tereftálico o ácido isoftálico.

50 **[0050]** La presente invención se describirá ahora, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos acompañantes, en que:

55 La Figura 1 es una representación esquemática de una primera parte del procedimiento de separación de la presente invención;

60 La Figura 2 es una representación esquemática de una segunda parte del procedimiento de separación de la presente invención;

La Figura 3 es una representación esquemática de una tercera parte del procedimiento de separación de la presente invención; y

la Figura 4 es una representación esquemática de una tercera parte alternativa del procedimiento de separación de la presente invención.

[0051] Se entenderá por los especialistas en la técnica que los dibujos son esquemáticos y que pueden requerirse artículos de equipo adicionales tales como tambores de reflujo, bombas, bombas de vacío, compresores, compresores de reciclaje de gas, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de alivio de presión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques de retención, tanques de almacenamiento y similares en una planta comercial. La provisión de tales artículos auxiliares de equipo no forma parte de la presente invención y está de acuerdo con la práctica de ingeniería química convencional.

[0052] El procedimiento de la presente invención se discutirá con referencia a la producción de ácido tereftálico.

[0053] Como se ilustra en la Figura 1, se pasa una suspensión de ácido tereftálico purificado por la línea 1 a una unidad de separación primaria 2. Se recupera el ácido tereftálico separado por la línea 3 y se envía a un secador (no mostrado). Se pasan las aguas madre, a una temperatura de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 160 °C, por la línea 4 a una unidad de enfriamiento instantáneo 5 donde se enfría la corriente líquida y se libera el vapor instantáneo por la línea 6. Se alimenta el líquido enfriado resultante a aproximadamente 100 °C por la línea 7 a una unidad de enfriamiento 8 adicional donde se enfría a aproximadamente 40 °C a aproximadamente 60 °C. Se pasa la corriente enfriada por la línea 9 a una unidad de separación secundaria 10 que se usa para recuperar el ácido tereftálico y ácido p-toluico que se han escapado de la unidad de separación primaria 1 o que han precipitado a medida que ocurría el enfriamiento. Se envían los productos orgánicos recuperados por la línea 12 a una unidad de resuspensión 13, donde se mezclan con disolvente ácido acético alimentado por la línea 14 antes de devolver por la línea 15 a la planta de oxidación (no mostrada). El filtrado de la unidad de filtración secundaria 10 se envía por la línea 11 al procedimiento de tratamiento de efluentes que se ilustra en la Figura 2.

[0054] Se pasa el filtrado recuperado por la línea 11 de la segunda unidad de filtración 10 a un tanque de formación de sal alcalina 16, donde se pone en contacto con base que se introduce por la línea 17 en el tanque 16. Se alimenta entonces la corriente tratada con base por la línea 18 a una unidad de prefiltración 19, en que se recuperan cualquier catalizador y metal de corrosión y se retiran por la línea 20. En una disposición, puede incorporarse un enfriamiento adicional entre el tanque 16 y la unidad de prefiltración 19. Los metales retirados pueden someterse a tratamiento adicional.

[0055] Se retira la base por la línea 21 y se pasa a una unidad de separación de membrana 22, donde se separa en un permeado y un retenido. Se retira el permeado que es agua por la línea 23 para reciclaje a la parte de oxidación y/o de purificación del procedimiento de producción. Se retira el retenido por la línea 24. La mayoría del retenido puede recircularse por la línea 25, de modo que pueda alimentarse a la unidad de separación de membrana. La corriente de la línea 24 puede ser una purga que se pasa a tratamiento de efluentes o el retenido puede someterse a tratamiento adicional.

[0056] La Figura 3 ilustra un procedimiento de tratamiento de retenido. El retenido se recupera de la unidad de separación de membrana por la línea 24 y se suministra a un evaporador 26. Se evapora el agua y se condensa antes de reciclarse por la línea 27 al procedimiento de oxidación o purificación.

[0057] Se pasa entonces la corriente concentrada por la línea 28 a una unidad de acidificación 29, donde se trata con ácido añadido por la línea 30. Se alimenta entonces la corriente acidificada por la línea 31 a una unidad de filtración 32. Se devuelven los sólidos orgánicos recuperados a la planta de oxidación por la línea 33. Se retira el efluente residual del sistema por la línea 34 para el tratamiento de efluentes final.

[0058] Se ilustra en la Figura 4 un procedimiento alternativo para tratar el retenido recuperado por la línea 24. En este procedimiento, se alimenta el retenido por la línea 24 a una segunda unidad de separación de membrana 35. Se devuelve el agua de permeado de la unidad de separación 35 por la línea 36 a la planta de producción o a la primera unidad de separación de membrana 22. Esta puede combinarse con las corrientes de las líneas 21 y 25. Se retira el retenido de la segunda unidad de separación de membrana 35 por la línea 37. Puede recircularse una porción del retenido alrededor de la segunda membrana 35. Se alimenta el resto del retenido por la línea 37 a la unidad de acidificación 39, donde se mezcla con ácido añadido por la línea 40. Se alimenta entonces la corriente acidificada por la línea 41 a una unidad de filtración 42. Se retiran los sólidos recuperados por la línea 43 y pueden devolverse al procedimiento de producción. Se retira el efluente por la línea 44 para tratamiento adicional.

[0059] La invención se describirá ahora detalladamente con referencia a los ejemplos acompañantes.

Ejemplo comparativo

[0060] Se añadió una alimentación que comprende agua y ácido p-toluico a una membrana BWHR5 que

funciona a 70 °C y 15 barg. No se añadió base a la alimentación.

5 **[0061]** Se encontró que se recuperaba un 70 % del agua de la alimentación en el permeado y que un 20 % del ácido p-toluico había escapado en el permeado. El flujo de membrana era bajo, con un máximo de 40 kg/h.m² y pronto se redujo debido a la incrustación de la membrana con una acumulación de ácido p-toluico.

10 **[0062]** Los resultados de esta prueba indican que la calidad del permeado no era suficiente para devolverse directamente al procedimiento de producción de ácido tereftálico ni la vida de la membrana era probable que fuese económica.

Ejemplo 1

15 **[0063]** Se añadió hidróxido de sodio a una alimentación que comprendía agua y ácido p-toluico. La base convirtió el ácido p-toluico en sal p-toluato de sodio y el pH de la alimentación a la membrana se mantuvo a aproximadamente 8.

20 **[0064]** Se pasó la alimentación acidificada a una membrana BWHR5 que funciona a 50 °C y 15 barg. Usar una temperatura operativa reducida era posible, puesto que no había ya problemas relacionados con el límite de solubilidad del producto orgánico ya que estaba ahora presente en forma de sal.

[0065] La recuperación de agua aumentó al 80 % y el escape de p-toluico disminuyó a <5 %. Se consiguieron niveles de flujo consistentes en la región de 60 a 80 kg/h.m².

25 **[0066]** La calidad del permeado era adecuada para reciclaje al procedimiento de producción de ácido tereftálico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recuperar agua, metales, productos orgánicos solubles y productos orgánicos insolubles a partir de una corriente de aguas madre del paso de separación de un procedimiento para la producción de un ácido policarboxílico, en el que el procedimiento comprende:
- 5
- (a) enfriar la corriente a una temperatura a la que precipiten los productos orgánicos solubles;
- (b) separar los productos orgánicos precipitados a partir de una corriente líquida y reciclar dichos productos orgánicos al procedimiento para la producción del ácido policarboxílico;
- 10
- (c) tratar entonces la corriente líquida de la etapa (b) con una base para convertir los productos orgánicos restantes en la forma de sal alcalina y convertir los metales presentes en una forma insoluble;
- (d) recuperar los metales insolubles de una corriente líquida;
- (e) pasar la corriente líquida de la etapa (d) que comprende las sales alcalinas de los productos orgánicos a una unidad de separación de membrana donde se separa en un permeado que contiene agua y un retenido que
- 15
- comprende agua y sales orgánicas alcalinas;
- (f) recuperar el permeado y reciclar el mismo al procedimiento para la producción de ácido policarboxílico; y
- (g) recuperar el retenido y reciclar el mismo a la alimentación a la unidad de separación.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que se consigue el enfriamiento de la corriente de alimentación en la etapa (a) despresurizando la corriente.
- 20
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se proporciona un segundo medio de enfriamiento.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se enfría la corriente a 40 °C a 60 °C.
- 25
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los sólidos precipitados, opcionalmente con sólidos suspendidos, se separan por filtración.
- 30
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tratamiento de la corriente líquida de la etapa (b) con base aumenta el pH a al menos 8.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la base es hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o hidróxido de amonio.
- 35
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se añade suficiente base para convertir todos los productos orgánicos presentes en la corriente en su forma de sal alcalina.
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se realiza una purga para reducir la acumulación de sales orgánicas.
- 40
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se trata el retenido para recuperar los productos orgánicos.
- 45
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se calienta el retenido para evaporar el agua y se recicla el agua al procedimiento de producción.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se pasa el retenido a una unidad de separación de membrana de segundo paso.
- 50
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el ácido policarboxílico es ácido tereftálico o ácido isoftálico.

Figura 1

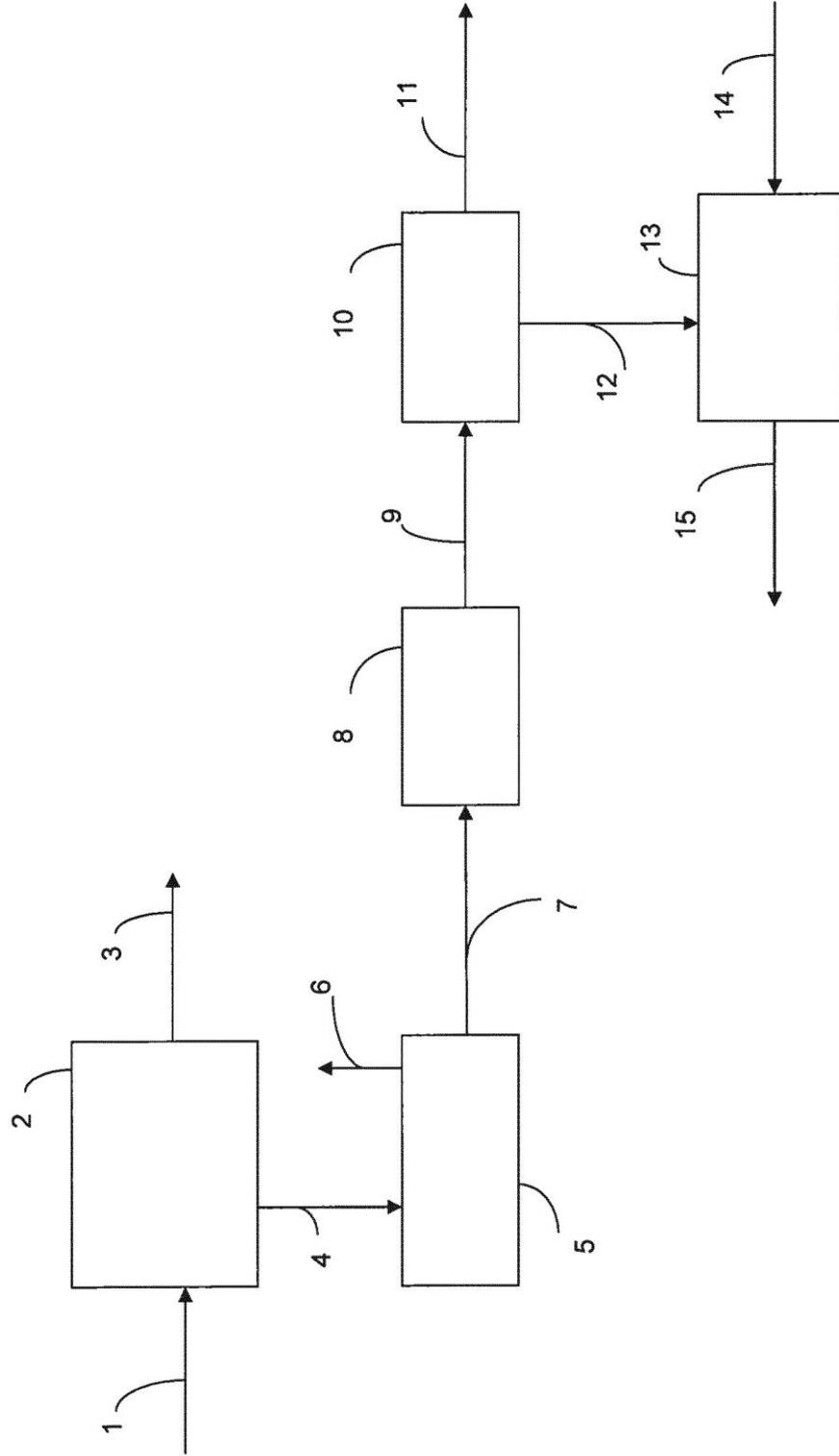
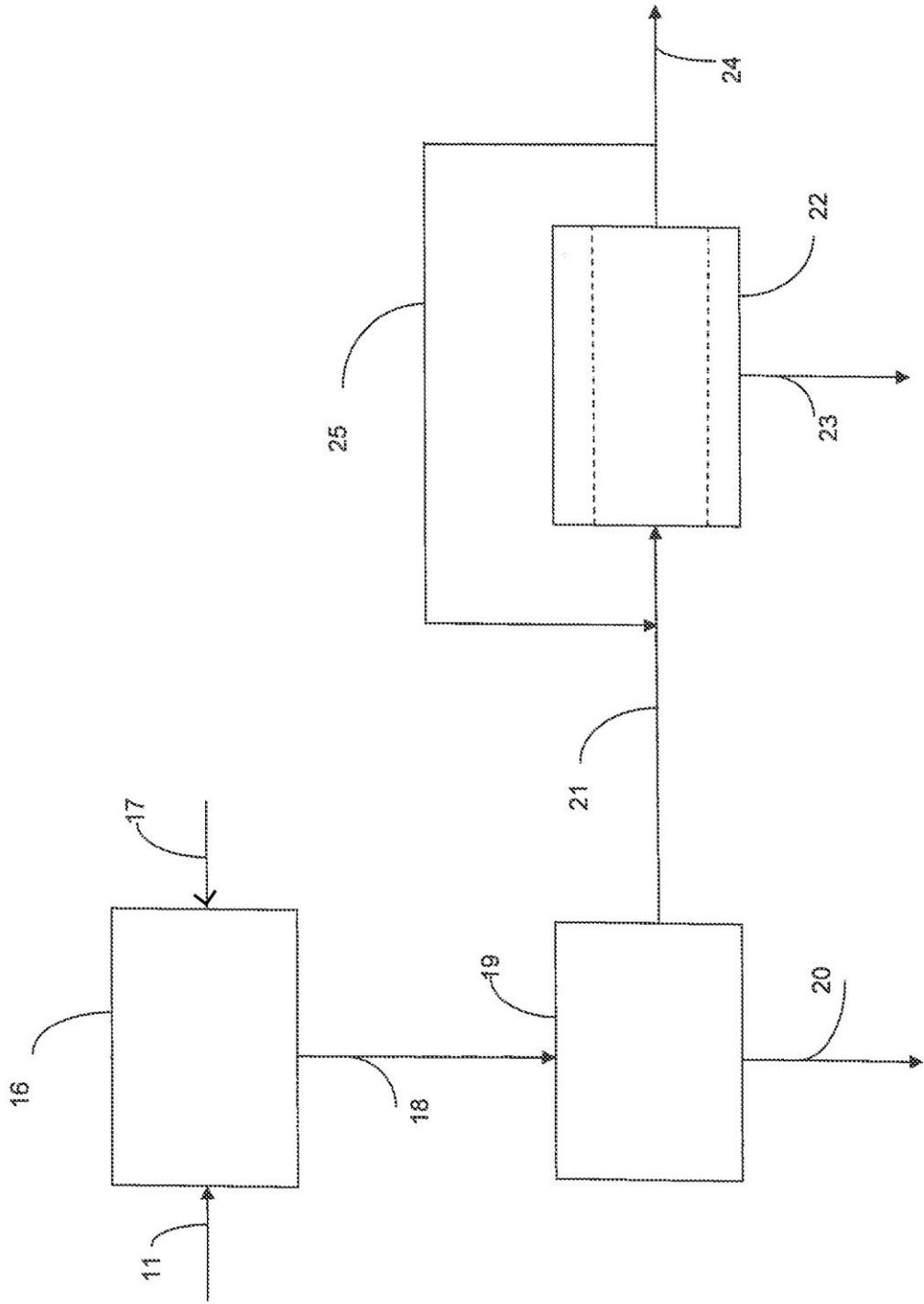


Figura 2



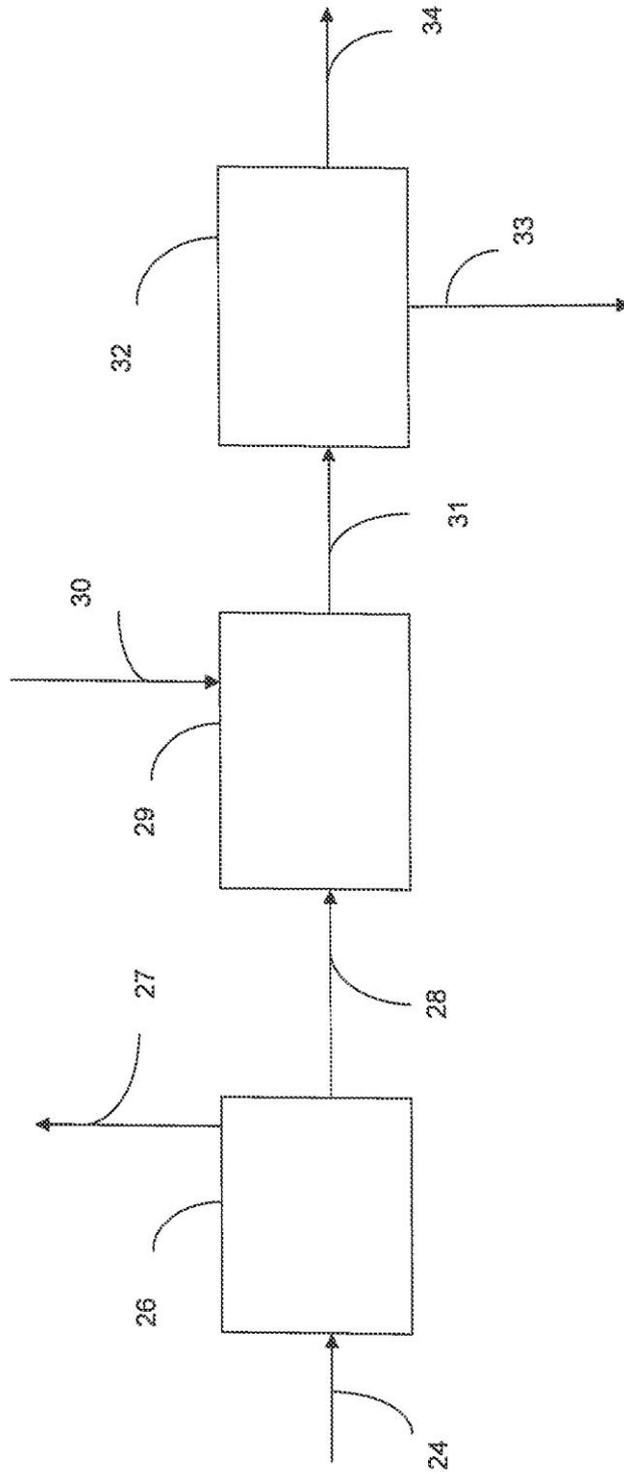


Figura 3

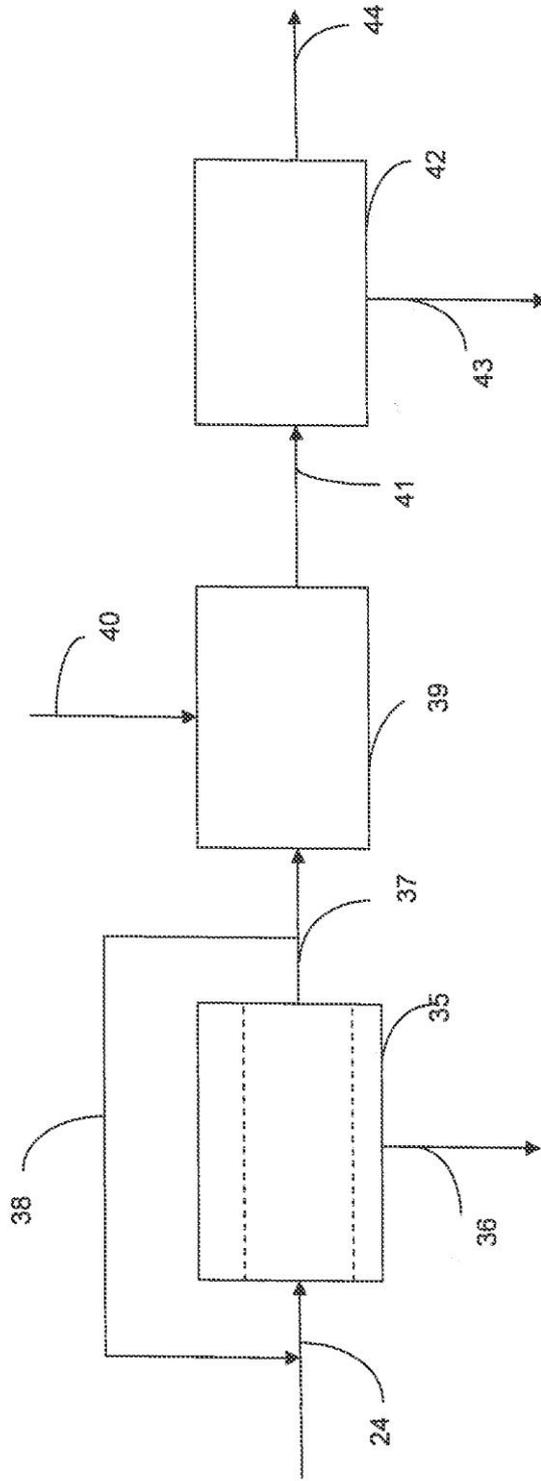


Figura 4