



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 732**

51 Int. Cl.:

**B01D 61/00** (2006.01)

**B01D 15/00** (2006.01)

**B01J 20/34** (2006.01)

**C02F 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99941212 .5**

86 Fecha de presentación : **17.08.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1224026**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.07.2002**

54

Título: **Procedimiento para la purificación de agua de lavado a partir de la producción de ácidos aromáticos.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

73

Titular/es: **MOBILE PROCESS TECHNOLOGY, Co.**  
**2070 Airways Boulevard**  
**Memphis, Tennessee 38114, US**

72

Inventor/es: **Kelly, Michael, D.**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 293 732 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la purificación de agua de lavado a partir de la producción de ácidos aromáticos.

**5 Campo técnico**

El campo de la invención se refiere a unos procedimientos para la producción de ácidos aromáticos y, en particular, a un procedimiento mejorado de fabricación de ácidos aromáticos que recupera un producto, un catalizador para la oxidación de metales pesados y agua de proceso, perdidos, usados en la fabricación de algunos ácidos aromáticos. Los ácidos aromáticos incluyen, pero no se limitan a ellos, los ácidos tereftálico (AT) e isoftálico (AIF).

**Técnica anterior**

Dickerson *et al.* (patente de EE.UU. N° 4.540.493) describen un procedimiento para tratar agua de lavado procedente de la fabricación de ácido tereftálico. El procedimiento incluye las etapas de hacer pasar el agua de lavado residual a través de un medio filtrante para separar los sólidos de ácido tereftálico no disueltos, hacer pasar el agua filtrada a través de una resina cambiadora de cationes en forma de hidrógeno para separar los catalizadores metálicos, y hacer pasar el agua a través de una resina cambiadora de aniones para separar el ácido tereftálico disuelto y los subproductos del ácido orgánico disueltos. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de que el uso de una RCI catiónica en forma de hidrógeno puede dar lugar al ensuciamiento de la resina, ya que el ión hidrógeno puede reaccionar con los ácidos aromáticos solubles y provocar que se precipiten y ensucien la resina. La resina aniónica consume también cantidades considerables de hidróxido de sodio para separar los ácidos aromáticos. Además, este procedimiento no recupera el catalizador de cobalto/manganeso para reutilizarlo directamente. Es deseable recuperar todos los componentes del agua de lavado para su reciclaje.

**Descripción de la invención**

La presente invención es un procedimiento mejorado para la purificación de ácidos aromáticos. La invención recupera el ácido aromático producto y el catalizador para la oxidación de metales pesados, perdidos, y recicla el agua purificada. El procedimiento incluye las etapas de filtración para recuperar el ácido aromático insoluble, cambio iónico para recuperar y purificar el catalizador para la oxidación de metales pesados, y un sistema de ósmosis inversa para recuperar el agua para su reutilización.

El agua residual contiene importantes cantidades del ácido aromático insoluble. El ácido aromático se puede recuperar por medio de dispositivos de filtración convencionales, tales como los filtros tubulares lavables a contracorriente o los filtros de placas horizontales. El método preferido es el filtro por flujo cruzado continuo. Los filtros por flujo cruzado compuestos de materiales inorgánicos son particularmente eficaces para separar partículas muy finas bajo severas condiciones de operación de temperatura y condiciones ácidas o alcalinas.

El material permeado en el filtro contiene bajas concentraciones de metales pesados. Los principales metales pesados son el cobalto y el manganeso, que están comprendidos en el catalizador de oxidación. Además del catalizador de oxidación, otros metales pesados que están presentes incluyen el hierro, el cromo y el níquel. Los metales se separan haciendo pasar el agua residual a través de un recipiente que contiene una resina catiónica de ácido fuerte (CAF).

Después de la regeneración, la resina CAF se aclara con agua y luego se devuelve al servicio. El líquido regenerante, que contiene el catalizador de Co/Mn y otras impurezas de metales pesados, se trata adicionalmente mediante un procedimiento de cambio iónico para purificar y recuperar el catalizador para su reciclaje al procedimiento de fabricación del ácido aromático.

El catalizador de Co/Mn recuperado se purifica y se recupera de la solución regenerante mediante un procedimiento de tres etapas: (1) precipitación de los metales pesados mediante el ajuste del pH y, después, filtración para separar los metales precipitados, (2) separación del catalizador de Co/Mn de la solución de salmuera haciéndola pasar a través de un recipiente que contiene una resina cambiadora de iones (RCI) especial que separa selectivamente el catalizador de Co/Mn en presencia de iones sodio, (3) regeneración de la RCI especial para recuperar el catalizador de Co/Mn.

Un sistema convencional de ósmosis inversa proporciona una excelente separación de los ácidos orgánicos del agua. El material permeado es adecuado para su reciclaje al procedimiento de purificación. El material retenido que contiene las sales orgánicas se envía a una planta de tratamiento de residuos.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una recuperación eficaz del ácido aromático producto del agua de lavado producida en la fabricación de ácidos aromáticos.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una recuperación eficaz del catalizador metálico.

Es también un objeto de la presente invención proporcionar una recuperación eficaz del agua de lavado.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la consideración de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas, junto con los dibujos anexos que se describen a continuación.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento mejorado de la presente invención que representa las etapas del procedimiento de: (1) filtración para recuperar el ácido aromático insoluble, (2) cambio iónico para recuperar y purificar el catalizador para la oxidación de metales pesados, y (3) ósmosis inversa para recuperar el agua para su reutilización; la Figura 2 es un diagrama de flujo detallado del procedimiento de tratamiento del agua residual; la Figura 3 es un diagrama de flujo detallado del procedimiento de recuperación del catalizador, para la purificación del catalizador de Co/Mn recuperado en un procedimiento de tres etapas: (1) precipitación de los metales pesados mediante el ajuste del pH y después filtración para separar los metales precipitados, (2) separación del catalizador de Co/Mn de la solución de salmuera haciéndola pasar a través de un recipiente que contiene una resina cambiadora de iones (RCI) especial que separa selectivamente el catalizador de Co/Mn en presencia de iones sodio, (3) regeneración de la RCI especial para recuperar el catalizador de Co/Mn.

### El modo mejor para llevar a cabo la invención

Con referencia a la Figura 1, se puede describir la realización preferida de la presente invención. La presente invención es un aparato y un método mejorados para la purificación de agua de lavado de un ácido aromático generada en el procedimiento de purificación del ácido aromático. La invención recupera el ácido aromático producto y el catalizador para la oxidación de metales pesados, perdidos, y recicla el agua purificada. Como se representa en la Figura 1, el agua de lavado residual 20 procedente del procedimiento de purificación del ácido aromático (no mostrado), primero se filtra en el sistema de filtración 10 para recuperar el ácido aromático insoluble 21, luego se emplea un procedimiento 11 de recuperación por cambio iónico para recuperar y purificar el catalizador 12 para la oxidación de metales pesados, y finalmente en un sistema de ósmosis inversa 13 se recupera el agua purificada 14 para su reutilización.

La realización preferida del procedimiento se muestra con detalle en las Figuras 2 y 3. El agua de lavado residual 20 procedente del procedimiento de purificación del ácido aromático contiene cantidades importantes del ácido aromático insoluble 21. El ácido aromático insoluble 21 se recupera por medio del sistema de filtración 10, que puede incluir unos dispositivos de filtración convencionales, tales como unos filtros tubulares lavables a contracorriente o unos filtros de placas horizontales. Como se muestra en la Figura 2, el método preferido es un filtro 30 por flujo cruzado continuo. El filtro 30 por flujo cruzado emplea, preferiblemente, una membrana 31 compuesta de materiales inorgánicos, que es particularmente eficaz para separar partículas muy finas bajo severas condiciones de operación de temperatura y condiciones ácidas o alcalinas. La membrana inorgánica 31 se puede componer de diferentes materiales cerámicos, tales como la alúmina, el carbono, etc., pero sin limitarse a ellos. Otro tipo de material inorgánico que es particularmente eficaz es las aleaciones metálicas de polvo sinterizado, que incluyen materiales tales como el acero inoxidable, el titanio, etc., pero sin limitarse a ellos. El filtro 30 por flujo cruzado opera sobre el principio de mantener el flujo de fluido a una velocidad suficientemente alta para mantener la superficie de la membrana 31 esencialmente sin material formado de partículas. Una bomba 33 hace circular el agua de lavado 21 a través de la membrana 31 y de allí a un tanque de recirculación 34. El agua de lavado residual 21 penetra a través de la membrana 31, quedando en la corriente 32 de flujo cruzado rechazada los sólidos que permanecen suspendidos. La concentración de sólidos se puede aumentar a una concentración de unos pocos miligramos por litro, hasta 5-20%. El grado de concentración depende de varios factores, tales como el tamaño de partículas, el fluido, la viscosidad, etc. Una parte de la corriente 35 rechazada del ácido aromático concentrado se extrae y se envía a un tanque de sedimentación/decantador (no mostrado) y luego se recicla al procedimiento de fabricación de ácido aromático. El material permeado 36, sin material formado de partículas, se hace pasar luego a través del procedimiento de cambio iónico como se describe más completamente a continuación.

El material permeado 36 del filtro contiene bajas concentraciones de metales pesados. Los principales metales pesados son el cobalto y el manganeso, que están comprendidos en el catalizador de oxidación. Además del catalizador de oxidación, otros metales pesados que están presentes incluyen el hierro, el cromo y el níquel. Los metales se separan haciendo pasar el agua residual a través de un recipiente 40 que contiene una resina catiónica de ácido fuerte (CAF). Preferiblemente, la resina CAF es un polímero de poliestireno reticulado sulfonado. Se prefiere una resina CAF ya que es eficaz para separar cationes en presencia de iones hidrógeno. El material permeado 36 contiene un nivel importante de iones hidrógeno debido a la concentración de ácidos orgánicos solubles. La resina CAF se puede poner en forma de hidrógeno o de sodio, antes de introducir el material permeado 36 a través del recipiente 40 de resina CAF. Debido a razones económicas, la forma preferida es el sodio. El líquido regenerante preferido es una solución (salmuera) de cloruro de sodio ácida. La solución de salmuera cambia el sodio por los metales pesados a un pH bajo de 1-3. Se requiere un pH bajo para evitar que los metales pesados precipiten como hidróxidos metálicos y ensucien la resina CAF. Después de la regeneración, la resina CAF se aclara con agua y luego se devuelve al servicio. Un procedimiento alternativo para la regeneración de la resina CAF es convertir la resina CAF de la forma sodio a la de hidrógeno haciendo pasar ácido a través de la resina CAF.

El líquido regenerante 41, que contiene el catalizador de Co/Mn y otras impurezas de metales pesados, se trata además por medio de un procedimiento de cambio iónico, para purificar y recuperar el catalizador para su reciclaje al procedimiento de fabricación de ácido aromático.

El catalizador de Co/Mn se purifica y se recupera del líquido regenerante 41 mediante un procedimiento de tres etapas como se representa en la Figura 3. Primero, los metales pesados se precipitan en el recipiente 50 ajustando el pH del líquido regenerante 41 con sosa cáustica y, después, se filtran en el filtro 51 de metales pesados para separar

## ES 2 293 732 T3

los metales pesados precipitados. La solución de salmuera 52 que pasa a través del filtro 51 de metales pesados contiene el catalizador de Co/Mn. A continuación, el catalizador de Co/Mn se separa de la solución de salmuera 52 haciéndola pasar a través de un recipiente 53 que contiene una resina cambiadora de iones (RCI) especial que separa selectivamente el catalizador de Co/Mn en presencia de iones sodio. Finalmente, la RCI especial se regenera para recuperar el catalizador de Co/Mn 54.

El procedimiento de precipitación se realiza añadiendo una pequeña cantidad de sosa cáustica (NaOH) 60 al líquido regenerante 41 para elevar el pH a 4-5. Los metales pesados precipitan como hidróxidos metálicos y se separan mediante métodos de filtración convencionales en el filtro 51 de metales pesados. El pH de la solución de salmuera 52 procedente del filtro 51 de metales pesados se eleva a 6-7 con la NaOH 61 y luego se la hace pasar a través del recipiente 53 de RCI especial, para separar el catalizador de Co/Mn. Este tipo especial de RCI comúnmente se refiere como una RCI quelante o una RCI selectiva. Las RCI selectivas que son adecuadas para este procedimiento contienen grupos funcionales tales como los ácidos aminodiacético, aminofosfónico y poliacrílico, pero sin limitarse a ellos. Luego, el Co/Mn se separa de la RCI selectiva haciendo pasar una solución de ácido bromhídrico (HBr) 62 a través del recipiente 53 de RCI. La solución 54 de catalizador recuperado resultante, que contiene el catalizador y el HBr, tiene ahora una concentración y una pureza suficientes para que se pueda devolver al procedimiento de fabricación de ácidos aromáticos. El pH de la solución de salmuera 63 que pasa a través de la RCI selectiva se rebaja a aproximadamente 1,5-3 con el HCl 64 y se vuelve a usar para la regeneración de la resina CAF.

Con referencia a la Figura 2, el pH del líquido regenerante 41 procedente del recipiente 40 de resina CAF, típicamente, está en el intervalo de 1,5-3. El pH se ajusta a 5-7 con el NaOH 65.

Las sales disueltas en el agua de lavado residual son sales de sodio de diversos ácidos orgánicos, tales como el ácido benzoico, isoftálico, tereftálico y paratoluico. Ya que la temperatura del agua de lavado residual 69 después de pasar a través del recipiente 40 de resina CAF es aproximadamente 75-95°C, se requiere un intercambiador de calor 70 para enfriar el agua de lavado 69 a una temperatura de aproximadamente 25-45°C adecuada para el sistema 80 de ósmosis inversa (OI). Un sistema de ósmosis inversa convencional proporciona una excelente separación de los ácidos orgánicos del agua de lavado. El material permeado 81 procedente del sistema 80 de ósmosis inversa es adecuado para su reciclaje al procedimiento de purificación. El material retenido 82 que contiene las sales orgánicas se envía al tratamiento de residuos (no mostrado). La tasa de recuperación típica para el agua de lavado residual que contiene unos bajos niveles de sales de ácidos orgánicos es aproximadamente 85%.

### Aplicabilidad industrial

Cada año se producen en el mundo cantidades muy cuantiosas de ácidos aromáticos. Los principales ácidos aromáticos producidos son el AT y el AIF, que son materias primas para las fibras textiles y las resinas y películas para el envasado de alimentos. El ácido aromático típico se produce por oxidación al ácido aromático correspondiente de compuestos alquilaromáticos, tales como el paraxileno y el metaxileno, en presencia de un catalizador para la oxidación de metales pesados. El procedimiento de oxidación produce un producto de calidad técnica que típicamente no es adecuado para algunas aplicaciones debido a las impurezas producidas durante el procedimiento de oxidación. Normalmente las impurezas son productos intermedios (ácido paratoluico, 4-carboxibenzaldehído, etc.) y formadores de color, tales como la 2,6-dicarboxifluorenona, parcialmente oxidados. Las impurezas crean efectos perjudiciales en los productos polímeros producidos a partir del ácido aromático de calidad técnica.

El AT y el AIF de calidad técnica se purifican adicionalmente para separar las impurezas, disolviendo el ácido aromático en agua desmineralizada muy caliente a temperatura y presión elevadas. La solución acuosa y el hidrógeno se hacen pasar, luego, a través de un recipiente que contiene un catalizador de hidrogenación que purifica aún más el ácido aromático producto. Luego, se enfría la solución acuosa provocando que cristalice en la solución el ácido aromático. Luego, se recupera el ácido aromático mediante medios convencionales, tales como centrifugación o filtración rotativa al vacío. Las impurezas hidrogenadas permanecen disueltas en el agua residual. El agua residual generada en los procedimientos contiene impurezas no deseadas así como cantidades residuales del ácido aromático y del catalizador para la oxidación de metales pesados. Típicamente, el agua residual se envía a un procedimiento de tratamiento de agua residual, dando lugar a la pérdida de ácido aromático producto, de catalizador para la oxidación de metales pesados y de agua.

Por consiguiente, existe la necesidad de una recuperación eficaz del ácido aromático producto, del catalizador para la oxidación de metales pesados y del agua de lavado.

La presente invención se ha descrito con referencia a algunas realizaciones preferidas y alternativas que, solamente, pretenden ser ejemplares y no limitantes del amplio alcance de la presente invención, según se expone en las reivindicaciones anexas.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la purificación y el reciclaje de agua de lavado residual procedente de la purificación de ácidos aromáticos procedentes de un procedimiento de fabricación de ácidos aromáticos, en el que el agua de lavado residual comprende un ácido aromático insoluble, un catalizador para la oxidación de metales pesados, otras impurezas de metales pesados y sales orgánicas, que comprende las etapas de:

10 (a) hacer pasar el agua de lavado residual a través de un filtro por flujo cruzado continuo, para recuperar el ácido aromático insoluble;

(b) hacer pasar el agua de lavado residual a través de una resina cambiadora de iones, para separar el catalizador para la oxidación de metales pesados y otras impurezas de metales pesados;

15 (c) hacer pasar el agua de lavado residual a través de un sistema de ósmosis inversa, para separar las sales orgánicas;

(d) devolver el agua de lavado residual al procedimiento de purificación del ácido aromático;

20 (e) regenerar la resina cambiadora de iones de la etapa (b) con un primer líquido regenerante, para producir una primera solución regenerante de catalizador para la oxidación de metales pesados y otras impurezas de metales pesados;  
y

25 (f) recuperar el catalizador para la oxidación de metales pesados mediante ajustar el pH de la primera solución regenerante para precipitar las impurezas de metales pesados, separar mediante filtración las impurezas de metales pesados precipitadas en la primera solución regenerante, hacer pasar la primera solución regenerante filtrada a través de una resina cambiadora de iones quelante para separar selectivamente el catalizador para la oxidación de metales pesados, regenerar la resina cambiadora de iones quelante con un segundo líquido regenerante para recuperar como segunda solución regenerante el catalizador para la oxidación de metales pesados, y devolver la segunda solución regenerante al procedimiento de fabricación de ácido aromático.

30 2. El método de la reivindicación 1, en el que el filtro por flujo cruzado continuo es un filtro cerámico.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el filtro por flujo cruzado continuo es un filtro de una aleación metálica de polvo sinterizado.

35 4. El método de la reivindicación 1, en el que la resina cambiadora de iones de la etapa (b) es una resina catiónica de ácido fuerte en forma de sodio.

40 5. El método de la reivindicación 4, en el que el primer líquido regenerante es una solución que comprende cloruro de sodio.

6. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador para la oxidación de metales pesados comprende cobalto y manganeso.

45 7. El método de la reivindicación 6, en el que el segundo líquido regenerante es una solución que comprende ácido bromhídrico.

50

55

60

65

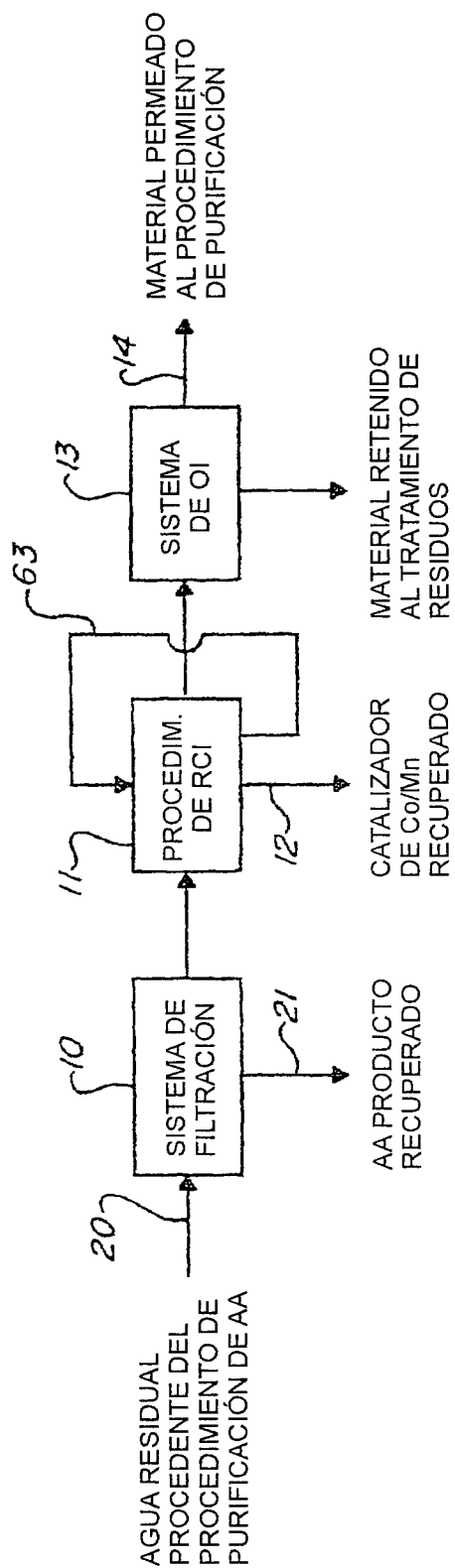


FIG. 1

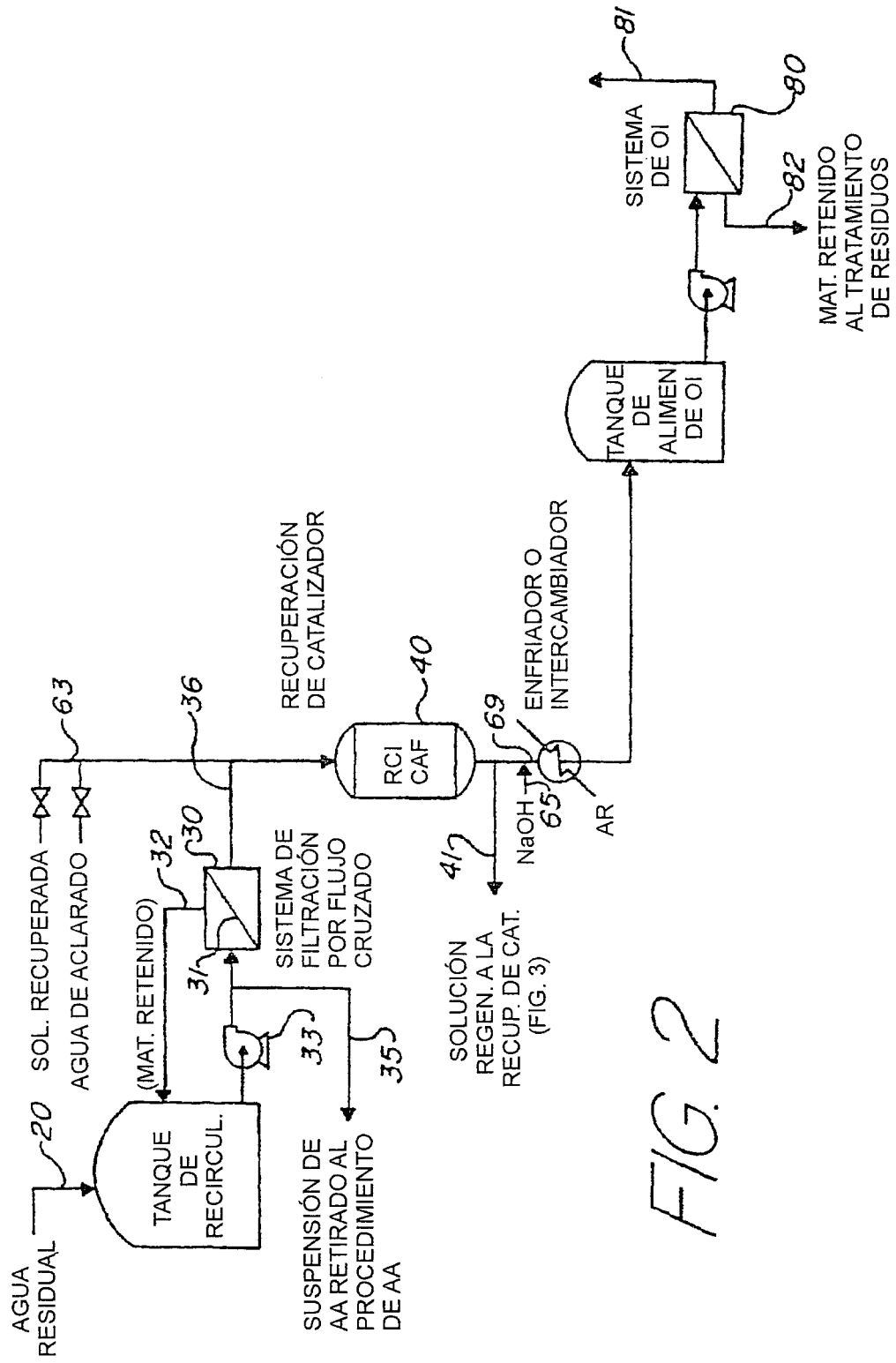


FIG. 2

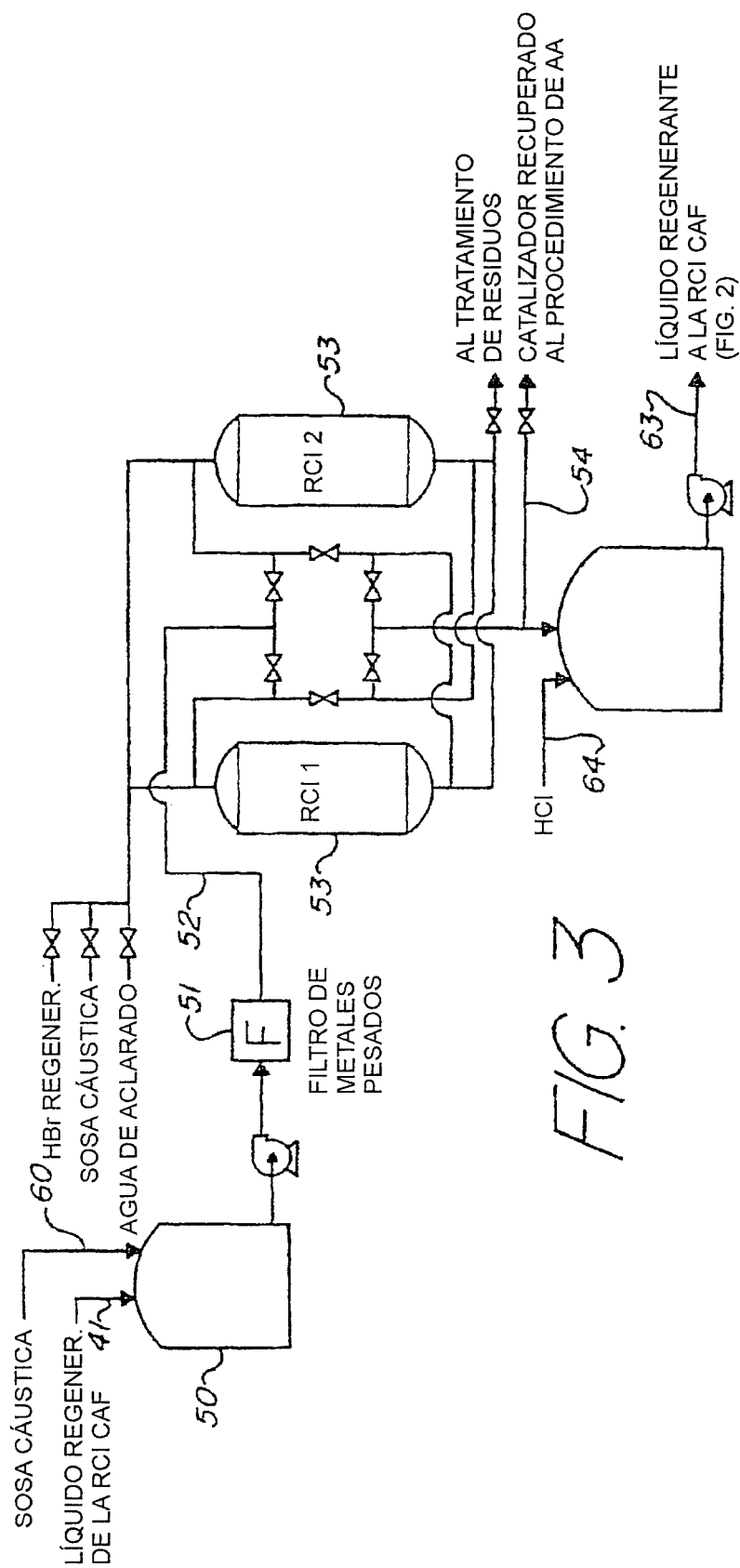


FIG. 3