

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 569**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 39/04</b>	(2007.01)
<b>C02F 1/42</b>	(2013.01)
<b>C07C 51/48</b>	(2006.01)
<b>C22B 23/02</b>	(2006.01)
<b>C22B 34/36</b>	(2006.01)
<b>B01J 39/05</b>	(2007.01)
<b>C02F 1/26</b>	(2013.01)
<b>C22B 3/42</b>	(2006.01)
<b>B01J 39/20</b>	(2006.01)
<b>B01J 47/02</b>	(2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2016 E 18192663 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024 EP 3444032**

54 Título: **Proceso para la recuperación de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados de soluciones acuosas**

30 Prioridad:  
**22.01.2015 IT MI20150060**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.03.2025**

73 Titular/es:  
**NOVAMONT S.P.A. (100.00%)  
Via G. Fauser 8  
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:  
**BORSOTTI, GIAMPIETRO y  
DIGIOIA, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 3 007 569 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

Proceso para la recuperación de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados de soluciones acuosas

5 Esta invención se refiere a un proceso para recuperar iones de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados de soluciones acuosas, tales como en particular las aguas catalíticas gastadas derivadas de procesos para la escisión oxidativa de aceites vegetales. En particular, esta invención se refiere a un proceso para la recuperación de iones de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados, que proporciona el uso de resinas de intercambio catiónico.

10 Ahora los aceites vegetales son una materia prima importante para la industria química debido a la necesidad cada vez más apremiante de identificar materias primas de origen renovable que son alternativas a las fuentes convencionales de petróleo.

15 Por ejemplo, los documentos WO 2008/138892 y WO 2011/80296 describen procesos de escisión oxidativa que, a partir de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados, permiten producir intermedios para la preparación de poliésteres, como por ejemplo los ácidos dicarboxílicos saturados, el ácido azelaico o el ácido brasílico. Normalmente, dichos procesos proporcionan al menos dos etapas de reacción inmediatamente consecutivas: una primera etapa de hidroxilación del doble enlace presente en los triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados para producir un diol vecinal y una segunda etapa subsiguiente de oxidación de los dos grupos hidroxilo del diol vecinal en grupos carboxílicos, obteniendo una mezcla que comprende ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados que tienen más de un grupo ácido.

25 Estos procesos utilizan preferentemente diferentes catalizadores para aumentar la velocidad de reacción y, en general, mejoran el rendimiento y la selectividad de las dos reacciones involucradas. Por ejemplo, los catalizadores como el ácido tungstíco y/o sus derivados, como por ejemplo el ácido fosfotungstíco, se utilizan preferiblemente para la etapa de hidroxilación, mientras que los catalizadores basados en sales de cobalto, como por ejemplo, el acetato de cobalto, cloruro de cobalto, sulfato de cobalto, nitrato de cobalto o bromuro de cobalto, se utilizan para la etapa de oxidación. Al final de la etapa de hidroxilación, el catalizador normalmente no se separa del medio de reacción, y por lo tanto se mezcla con el catalizador de la etapa de oxidación. Normalmente, al final del proceso de escisión oxidativa, las aguas catalíticas gastadas que se separan de los productos de reacción contienen iones cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados, como por ejemplo ácido fosfotungstíco, ácido pertungstíco y politungstatos, que también pueden ser sustituidos con iones de cobalto.

35 El documento EP 0 666 108 A1 divulga un proceso para recuperar y reutilizar cobalto y tungsteno a partir de licores de reacción, en particular a partir de licores procedentes de la escisión oxidativa de ácidos grasos insaturados, o de sus ésteres.

40 Desde el punto de vista de la producción industrial, el uso de dos catalizadores diferentes en dos etapas inmediatamente consecutivas de hidroxilación y oxidación da lugar, por tanto, a la necesidad de desarrollar tratamientos para separar y recuperar los catalizadores con miras a reutilizarlos en el proceso para ayudar así a reducir los costes de disposición de las aguas catalíticas, así como el impacto medioambiental de los propios procesos.

45 A partir de este problema técnico, ahora se ha descubierto que es posible recuperar de manera efectiva tanto los iones de cobalto como los ácidos de tungsteno y/o sus derivados de una solución acuosa a través de un proceso que comprende las siguientes etapas:

- a) eliminar los iones de cobalto poniendo dicha solución acuosa en contacto con una resina de intercambio catiónico;
- b) separar dicha solución acuosa de la resina de intercambio catiónico;
- 50 c) concentrar dicha solución acuosa obtenida en la etapa b, obteniendo una solución acuosa concentrada que contiene ácido tungstíco y/o sus derivados;
- d) eluir los iones de cobalto de la resina de intercambio catiónico en la etapa b, utilizando una solución acuosa ácida.

55 La invención se refiere también a un proceso para la escisión oxidativa de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados que comprende:

- 1) una primera etapa de hidroxilación del doble enlace presente en los triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados en presencia de un catalizador que comprende ácido tungstíco y/o sus derivados, para producir un diol vecinal,
- 60 2) una segunda etapa posterior de oxidación del diol vecinal en presencia de catalizadores que comprenden sales de cobalto, obteniéndose así una mezcla que comprende ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados que tienen más de un grupo ácido,
- 3) una etapa de separación de una solución acuosa que contiene iones de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados de dicha mezcla de la etapa 2) y
- 65 4) una etapa de separación de los iones de cobalto de dicha solución acuosa de la etapa 3) que comprende las

siguientes operaciones

- a) eliminar los iones de cobalto poniendo dicha solución acuosa en contacto con una resina de intercambio catiónico;
- b) separar dicha solución acuosa de dicha resina de intercambio catiónico
- c) concentrar dicha solución acuosa obtenida en la etapa b, obteniendo así una solución acuosa concentrada que contiene ácido tungstico y/o sus derivados;
- d) eluir los iones de cobalto de la resina de intercambio catiónico de la etapa b, utilizando una solución acuosa ácida.

El proceso según esta invención es particularmente adecuado para la recuperación y la separación efectiva y económica de iones de cobalto y ácido tungstico y/o sus derivados, tales como, en particular, ácido fosfotungstico, ácido pertungstico y politungstos, incluso cuando están sustituidos con iones de cobalto, de aguas catalíticas gastadas tales como, por ejemplo, aquellas que se originan a partir de los procesos de escisión oxidativa de aceites vegetales tales como los descritos en los documentos WO 2008/138892 y WO 2011/80296. Para simplificar la descripción, siempre se hará referencia a las aguas catalíticas gastadas en el resto de la descripción, este término también pretende incluir cualquier otra solución acuosa que tenga características de composición similares sin ninguna distinción en cuanto al origen.

En la etapa a) del proceso según esta invención, las aguas catalíticas gastadas a partir de las cuales se pretende recuperar los iones de cobalto y el ácido tungstico y/o sus derivados se ponen en contacto con una resina de intercambio catiónico que es capaz de adsorber dichos iones de cobalto. Esta etapa puede realizarse en cualquier equipo adecuado para el propósito conocido por los expertos en la materia, como por ejemplo recipientes, reactores y tanques de agitación, mezcladores y columnas de intercambio iónico. Con el fin de maximizar el contacto directo entre la resina de intercambio catiónico y las aguas que contienen iones de cobalto y ácido tungstico y/o sus derivados, dicha etapa a) se realiza ventajosamente en una o más columnas de intercambio iónico, que también pueden disponerse en fila o en serie, dependiendo de la configuración deseada para el proceso. Por ejemplo, la etapa a) del proceso según esta invención se puede llevar a cabo utilizando una sola columna de intercambio iónico o dos o más columnas de intercambio iónico puestas en serie. Dependiendo de la concentración inicial de las aguas que contienen los iones de cobalto y el ácido tungstico y/o sus derivados, los expertos en la materia podrán seleccionar la configuración más adecuada. Cuando no se describe explícitamente de otro modo, cuando se hace referencia en esta invención a un tratamiento realizado en una columna de intercambio iónico, esto también significa configuraciones de proceso que comprenden dos o más columnas de intercambio iónico puestas en serie. Cuando el proceso según esta invención se lleva a cabo en modo continuo, la etapa a) también se puede llevar a cabo utilizando dos o más resinas de intercambio catiónico, preferiblemente dos o más columnas de intercambio iónico en paralelo, que pueden funcionar de manera simultánea o alterna, por lo tanto permite regenerar las resinas gastadas sin interrumpir el proceso.

Como se sabe, las resinas de intercambio catiónico y más generalmente las resinas de intercambio iónico, comprenden una matriz polimérica (generalmente gránulos de unos pocos milímetros de diámetro) en la que los iones disponibles para el intercambio iónico están atrapados o incorporados. En el proceso según esta invención, se utilizan preferiblemente resinas de intercambio catiónico reticuladas, más preferiblemente del tipo de ácido fuerte, en el que el grupo funcional ácido comprende preferiblemente grupos sulfónicos. Ejemplos de resinas de intercambio catiónico del tipo ácido fuerte utilizadas en el proceso según esta invención son las resinas: Amberlite™ IR100 Na, Amberlite™ IR-118 (H), Amberlite™ IR-120 (plus), Amberlite™ IR-120 Na, Amberlite™ IR-122 Na, Amberlite™ 252 Na, Amberlite™ SR1L Na Amberlyst™ XN-1010, Amberlyst™ 15WET, Amberlyst™ 36 WET, Amberjet™ 1200 Na, Amberjet™ 1000Na, Amberjet™ 1000 (H), Amberjet™ 1300H, Amberjet™ 1300Na, Amberjet™ 4200 Cl, Amberjet™ 4600 Cl, Dowex® 50WX2-100, Dowex® 50WX2-200, Dowex® 50WX2-400, Dowex® 50WX4-50, Dowex® 50WX4-100, Dowex® 50WX4-200, Dowex® 50WX4-200R, Dowex® 50WX4-400, Dowex® 50WX8-100, Dowex® 50WX8-200, Dowex® 50WX8-400, Dowex® HCR-S, Dowex® HCR-W2, Dowex® 88, Dowex® 650C, Dowex Marathon™ C, Dowex Marathon™ MSC-1, Duolite™ C-26.

Preferiblemente, las resinas de intercambio catiónico en la etapa a) del proceso según esta invención se caracterizan por una concentración de sitios activos mayor o igual a 1,8 y menor o igual a 4,8, preferiblemente mayor o igual a 4,4 y menor igual o igual a 4,7 meq/g (determinado en la resina anhidra).

Cuando la etapa a) del proceso según esta invención se lleva a cabo en una columna de intercambio iónico, las aguas catalíticas gastadas se alimentan a dicha etapa, preferiblemente a un caudal de entre 1 y 50, más preferiblemente entre 1 y 5, e incluso más preferiblemente entre 1 y 3 BV\*/h (LHSV). Preferiblemente, la etapa a) del proceso según esta invención se lleva a cabo a una temperatura de temperatura ambiente (25 °C) o superior y se puede llevar a cabo hasta la temperatura máxima a la cual se puede utilizar la resina de intercambio catiónico. En una realización preferida, la etapa a) del proceso según esta invención se lleva a cabo a temperaturas de 15 a 85 °C, preferiblemente entre 25 y 80 °C. En una realización preferida, cuando el ácido tungstico y/o sus derivados es un politungstato, la etapa a) se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 15 a 30 °C, lo que conduce a rendimientos particularmente altos de recuperación de iones de cobalto y politungstos.

En lo que respecta al pH de las aguas catalíticas gastadas alimentadas a la etapa a) del proceso según esta invención,

esto se encuentra preferiblemente entre 2,5 y 4, más preferiblemente entre 2,7 y 3,0.

La etapa a) del proceso según esta invención es más efectiva en términos de la adsorción de iones de cobalto si, antes de que se pongan en contacto con la resina de intercambio catiónico, las aguas catalíticas gastadas se han purificado previamente de cualquier compuesto orgánico que pueda estar presente. Por ejemplo, cuando las aguas catalíticas que deben alimentarse a la etapa a) del proceso según esta invención derivan de procesos de escisión oxidativa de aceites vegetales, estos se separan de la corriente del proceso que contiene la fase orgánica con los productos de reacción de dicha escisión oxidativa. Dependiendo de la cantidad y la naturaleza de cualquier compuesto orgánico que pueda estar presente, esta purificación preliminar se lleva a cabo utilizando técnicas para los fines que conocen los expertos en la materia, como por ejemplo la sedimentación o la extracción líquido/líquido.

En una realización preferida, la separación de la primera fase orgánica de la etapa a) se puede llevar a cabo mediante sedimentación. Para ayudar a la sedimentación, se añade preferiblemente, un disolvente orgánico, más preferiblemente seleccionado del grupo que comprende n-hexano, n-heptano, n-octano, ácido n-nonanoico y mezclas de los mismos, incluso más preferiblemente n-octano, ácido n-nonanoico y mezclas de los mismos. En una realización preferida, la purificación preliminar para obtener las aguas catalíticas que deben alimentarse a la etapa a) del proceso se lleva a cabo mediante sedimentación en presencia de 5-20 % en volumen, preferiblemente 7-12 % en volumen, de disolvente orgánico con respecto al volumen total de la corriente que se va a purificar. Cuando se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico, esta sedimentación se lleva a cabo a temperaturas de temperatura ambiente (25 °C) o más, preferiblemente al menos 5 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente orgánico o cualquier azeótropo que forme este último con agua. Cuando esta sedimentación se lleva a cabo utilizando n-octano como disolvente orgánico, la temperatura se encuentra preferiblemente entre 60 y 90 °C.

Dependiendo de las características iniciales de las aguas catalíticas gastadas, uno o más pretratamientos adicionales seleccionados entre centrifugación, filtración, microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración, ósmosis u otras técnicas adecuadas de separación sólido/líquido y combinaciones de las mismas pueden llevarse a cabo antes de la etapa a) del proceso según esta invención.

Al final de la etapa a) los iones de cobalto originalmente presentes en las aguas catalíticas gastadas preferiblemente se adsorben casi por completo sobre la resina de intercambio catiónico. De hecho, las aguas catalíticas separadas de la etapa b) de este proceso tienen un contenido de ión cobalto inferior a 5 ppm, preferiblemente inferior a 2 ppm. Esta concentración de ion cobalto es, de hecho, lo suficientemente baja como para no tener un efecto perjudicial en las etapas posteriores del proceso y la recuperación posterior del ácido tungstico y/o sus derivados. En la etapa b) del proceso según esta invención, las aguas catalíticas pueden separarse de la resina de intercambio catiónico según cualquier método conocido por los expertos en la materia para separar una fase sólida, tal como resina de intercambio iónico, de una fase líquida, por ejemplo por medio de filtración, centrifugación, sedimentación o utilizando cualquier combinación de estos métodos. Esta separación se puede realizar en un equipo diferente a aquel en que se realizó la etapa a), o en el mismo equipo. Por ejemplo, cuando la etapa a) del proceso se lleva a cabo en una columna de intercambio iónico, la separación de las aguas catalíticas de la resina de intercambio catiónico generalmente tiene lugar en la parte terminal de la columna, por ejemplo, a través de un tabique que retiene la resina y deja fluir las aguas catalíticas.

Dependiendo de la concentración de ácido tungstico y/o sus derivados en las aguas catalíticas separadas de la resina catiónica, uno o más tratamientos para concentrar dichas aguas catalíticas para eliminar parte del agua presente se llevan a cabo en la etapa c) del proceso según esta invención. Esta etapa c) se puede llevar a cabo utilizando cualquier método conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante uno o más tratamientos de evaporación de agua. Los expertos en la materia son capaces de identificar las condiciones de funcionamiento deseables, por ejemplo, la presión y la temperatura, para eliminar la cantidad apropiada de agua.

Normalmente, la solución acuosa que se obtiene al final de la etapa c) de este proceso tiene una concentración de ácido tungstico y/o sus derivados, expresada como concentración de tungsteno, de entre 10 y 15 % en peso y una concentración de iones de cobalto de menos de 50 ppm. Sorprendentemente, se ha descubierto que tal solución acuosa se puede utilizar para la preparación de la solución catalítica para la etapa de hidroxilación en procesos de escisión oxidativa como los descritos en los documentos WO 2008/138892 y WO 2011/80296, haciendo posible obtener rendimientos de reacción, en las mismas condiciones de reacción, que son totalmente comparables con aquellos que pueden lograrse utilizando soluciones catalíticas recientes de ácido tungstico y/o sus derivados. Esto hace posible utilizar el proceso según esta invención como un tratamiento para la recuperación y regeneración de catalizadores en dichos procesos de escisión oxidativa, lo que ayuda a reducir los costes de eliminación de aguas catalíticas y el impacto ambiental de estos procesos.

La solución acuosa concentrada que contiene ácido tungstico y/o sus derivados obtenidos al final de la etapa c) de este proceso, puede tratarse adicionalmente para recuperar el ácido tungstico y/o sus derivados. Dicha etapa de recuperación se lleva a cabo ventajosamente utilizando uno o más tratamientos de separación, por ejemplo, por destilación, extracción líquido/líquido, adsorción, precipitación, cristalización o combinaciones de los mismos. Los expertos en la materia son capaces de seleccionar el método apropiado de recuperación según la concentración del ácido tungstico y/o derivados presentes en la solución acuosa de partida.

Preferiblemente, la etapa de recuperación del proceso según esta invención se lleva a cabo mediante un tratamiento que precipita el ácido tungstíco y/o sus derivados.

5 La precipitación del ácido tungstíco y/o sus derivados se puede lograr, por ejemplo, concentrando progresivamente los ácidos evaporando el agua o reduciendo la solubilidad, por ejemplo, disminuyendo el pH o la temperatura de la solución acuosa. También es posible combinar varios métodos de precipitación, por ejemplo, concentrando primero los ácidos a través de la evaporación del agua y luego reduciendo su solubilidad al reducir la temperatura de la solución acuosa restante.

10 El precipitado obtenido se puede separar de la solución acuosa por medio de cualquiera de los métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, o utilizando cualquier combinación de estos métodos.

15 El ácido tungstíco y/o sus derivados separados al final de la etapa de recuperación se pueden purificar posteriormente. Dicha etapa de purificación se puede realizar por medio de uno o más tratamientos seleccionados entre secado, liofilización, destilación, extracción líquido/líquido, adsorción o cristalización.

20 En la etapa d) del proceso según esta invención, la resina de intercambio catiónico separada de las aguas catalíticas al final de la etapa b) se pone en contacto con una solución acuosa ácida. Esto provoca la elución del ion de cobalto adsorbido y al mismo tiempo regenera la resina de intercambio catiónico que puede reutilizarse en tratamientos posteriores según la etapa a) de este proceso. Preferiblemente, dicha solución acuosa ácida se prepara a partir de un ácido seleccionado preferiblemente del grupo que comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido acético o incluso más preferiblemente, ácido sulfúrico.

25 Dicha etapa d) puede realizarse en un elemento del equipo que sea diferente de aquel en el que se realiza la etapa a), o en el mismo equipo. Por ejemplo, cuando la etapa a) del proceso se lleva a cabo en una columna de intercambio iónico, la elución de los iones de cobalto de la resina de intercambio catiónico se lleva a cabo normalmente en la misma columna, alimentándola con una solución acuosa ácida.

30 Los expertos en la materia serán capaces de identificar cantidades adecuadas de solución acuosa ácida, su pH y tiempo de contacto, para eluir cuantitativamente los iones cobalto de la resina de intercambio catiónico. Preferiblemente, se puede utilizar una solución acuosa ácida caracterizada por un pH inferior a 0,5. En una realización preferida de esta invención, la elución de iones de cobalto de la resina de intercambio catiónico se lleva a cabo utilizando hasta 10 partes en peso por parte de resina de intercambio catiónico de una solución acuosa ácida que tiene un pH inferior a 0,5.

35 Con el fin de maximizar el rendimiento de elución, la etapa d) del proceso según esta invención puede repetirse más de una vez, alimentando cada vez una o más partes alícuotas de solución acuosa de ácido nueva, preferiblemente con un pH que disminuye progresivamente.

40 Cuando la etapa a) se lleva a cabo en una columna de intercambio iónico, la elución de los iones de cobalto puede favorecerse aún más alimentando la solución acuosa ácida en flujo a contracorriente con respecto al flujo de aguas catalíticas alimentadas durante la etapa a). Esto hace posible minimizar el volumen de solución acuosa ácida requerido para eluir los iones de cobalto.

45 La solución acuosa obtenida al final de la etapa d) de este proceso puede utilizarse como tal, o puede concentrarse o diluirse y puede purificarse adicionalmente para eliminar el exceso de ácido para que luego pueda utilizarse para preparar la solución catalítica en la etapa de oxidación de los procesos de escisión catalítica, como los descritos en los documentos WO 2008/138892 y WO 2011/80296, obteniendo rendimientos de reacción que para las mismas condiciones de reacción son completamente comparables con los que pueden obtenerse utilizando soluciones catalíticas nuevas que contienen cobalto.

50 La solución acuosa obtenida al final de la etapa d) de este proceso también puede tratarse adicionalmente para recuperar el cobalto presente en ella. Dicha etapa de recuperación se puede llevar a cabo ventajosamente utilizando uno o más tratamientos de separación, por ejemplo, por destilación, formación de complejos, adsorción, precipitación, cristalización, electrolisis o combinaciones de los mismos. Los expertos en la materia estarán en condiciones de seleccionar los medios apropiados para la recuperación, dependiendo de la concentración de iones de cobalto presente en la solución y la forma en la que desean recuperar el cobalto.

55 En una realización preferida del proceso según esta invención, la etapa de recuperación del proceso según esta invención se lleva a cabo mediante un tratamiento que precipita el cobalto en forma de hidróxido que posteriormente se filtra y se redisuelve en presencia de un ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico o ácido acético, más preferiblemente ácido acético, obteniendo así una sal de cobalto tal como, por ejemplo, acetato de cobalto, cloruro de cobalto, sulfato de cobalto, fosfato de cobalto o bromuro de cobalto. En una realización preferida, la etapa de recuperación de cobalto se lleva a

cabo precipitando el cobalto como hidróxido, filtrando dicho hidróxido y redisolviéndolo en ácido acético para obtener acetato de cobalto.

5 También es posible lograr la precipitación del cobalto agregando una sal que comprende un contraión capaz de formar una sal insoluble con cobalto (precipitación por intercambio iónico) a la solución acuosa. También es posible combinar varios métodos de precipitación, por ejemplo, primero concentrando la solución acuosa evaporando el agua y luego reduciendo la solubilidad de la sal al disminuir la temperatura de la solución acuosa restante.

10 El precipitado obtenido se puede separar después de la solución acuosa por medio de cualquiera de los métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, o utilizando cualquier combinación de estos métodos.

15 La sal de cobalto separada al final de la etapa de recuperación se puede purificar posteriormente. Dicha etapa de purificación se puede llevar a cabo utilizando uno o más tratamientos seleccionados entre secado, liofilización, destilación, extracción líquido/líquido o cristalización por adsorción. La invención se describirá ahora a través de un Ejemplo que se pretende que sea con fines ilustrativos y no limita la invención.

Ejemplo 1

20 28 kg de corriente de proceso originada en la etapa b) de un proceso para la escisión oxidativa de aceite de girasol que tiene un alto contenido de ácido oleico realizado según el Ejemplo 1 en el documento WO 2008/138892 se recalentaron a 80 °C en presencia de 2,8 kg de n-octano y se dejaron sedimentar hasta que se separó la fase orgánica, obteniendo 8,4 litros de aguas catalíticas gastadas que contenían aproximadamente 2.400 ppm de iones de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados en una concentración correspondiente a aproximadamente 8.000 ppm de tungsteno.

25 Posteriormente, las aguas catalíticas gastadas obtenidas después de la separación de la fase orgánica se alimentaron por gravedad a 25 °C y BV/H = 2 a una columna de intercambio iónico (altura 1 m diámetro 40 mm) rellena con 216,2 gramos (peso seco, correspondiente a 800 ml de resina húmeda) de resina Amberlyst™ 15WET (concentración de sitios activos en la resina seca = 4,7 eq/kg; concentración de sitios activos en la resina húmeda = 1,8 meq/ml; superficie específica 53 m<sup>2</sup>/g, diámetro de poro = 300 Å).

30 Durante el tratamiento fue posible establecer que la resina estaba adsorbiendo efectivamente el cobalto al observar la coloración progresiva del lecho de resina. La Tabla 1 muestra detalles de la cantidad de adsorción (expresada como cm de coloración del lecho de resina) en función del volumen de las aguas catalíticas alimentadas y la concentración de cobalto residual en la solución acuosa obtenida a la salida de la columna, una vez separada de la resina de intercambio catiónico.

Tabla 1

Concentración de cobalto residual en aguas separadas de la resina (ppm)	Adsorción de cobalto (cm coloración del lecho de resina)	Aguas catalíticas alimentadas (ml)
0,15	25	1.766
0,08	41	3.561
0,06	60	5.242
0,03	79	7.256
0,16	86	7.806
0,11	92	8.216
0,06	93	8.423

40 La solución acuosa separada de la resina de intercambio catiónico se concentró posteriormente evaporando aproximadamente el 90 % del agua, obteniendo así una solución acuosa que contenía ácido tungstíco y/o sus derivados en una concentración correspondiente a aproximadamente 80.000 ppm de tungsteno. Dicha solución se usó como solución catalítica en una reacción para la hidroxilación de aceites vegetales, y no reveló diferencias de ningún tipo con respecto a una solución nueva que tiene la misma concentración.

45 6,3 kilogramos de una solución acuosa de ácido sulfúrico (concentración de ácido sulfúrico 6,5 % en peso) se alimentaron a contracorriente a la columna de intercambio iónico que contiene la resina de intercambio catiónico en la que se adsorbió el cobalto, separando una solución acuosa que contiene aproximadamente 3.150 ppm de iones de cobalto, lo que indica una recuperación casi total del cobalto presente inicialmente en las aguas catalíticas gastadas.

Ejemplo 2

50 Se repitió el ejemplo 1, alimentando 8,6 litros de las mismas aguas catalíticas gastadas que contienen 2.400 ppm de iones de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados en una concentración correspondiente a aproximadamente 8.000

5 ppm de tungsteno a la columna de intercambio iónico que contiene la resina de intercambio catiónico a partir de la cual se había eluido el cobalto al final del Ejemplo 1. Durante el tratamiento fue posible verificar que el cobalto se estaba adsorbiendo nuevamente de la resina de manera efectiva a través de la observación de la coloración progresiva del lecho de resina. De manera similar al Ejemplo 1, la Tabla 2 muestra detalles de la cantidad de adsorción (expresada como cm de coloración del lecho de resina) en función del volumen de las aguas catalíticas alimentadas y la concentración de cobalto residual en la solución acuosa obtenida en la salida de la columna, una vez separada de la resina de intercambio catiónico.

Tabla 2

Concentración de cobalto residual en aguas separadas de la resina (ppm)	Adsorción de cobalto (cm coloración del lecho de resina)	Aguas catalíticas alimentadas (ml)
0,32	13,5	863
0,55	32	2.702
0,61	54	4.854
0,72	76,5	6.750
0,69	92	8.667

10 La solución acuosa separada de la resina de intercambio catiónico se concentró posteriormente evaporando aproximadamente el 90 % del agua, obteniendo así una solución acuosa que contenía ácido tungstico y/o sus derivados en una concentración correspondiente a aproximadamente 80.000 ppm de tungsteno. Dicha solución se usó como solución catalítica en una reacción para la hidroxilación de aceites vegetales sin diferencias de ningún tipo en comparación con una solución nueva a la misma concentración.

20 2,1 kilogramos de una solución acuosa de ácido sulfúrico (concentración de ácido sulfúrico 6,5 % en peso) se alimentaron a contracorriente a la columna de intercambio iónico que contiene la resina de intercambio catiónico en la que se adsorbió el cobalto, separando una solución acuosa que contiene 9.830 ppm de iones de cobalto, lo que indica una recuperación casi total del cobalto inicialmente presente en las aguas catalíticas gastadas y manteniendo la eficacia de la resina catiónica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la escisión oxidativa de aceites vegetales que contienen triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados que comprende:
- 1) una primera etapa de hidroxilación del doble enlace presente en los triglicéridos de ácidos grasos monoinsaturados en presencia de un catalizador que comprende ácido tungstíco y/o sus derivados, para producir un diol vecinal,
- 10 2) una segunda etapa posterior de oxidación del diol vecinal en presencia de catalizadores que comprenden sales de cobalto, obteniéndose así una mezcla que comprende ácidos monocarboxílicos saturados y triglicéridos de ácidos carboxílicos saturados que tienen más de un grupo ácido,
- 3) una etapa de separación de una solución acuosa que contiene iones de cobalto y ácido tungstíco y/o sus derivados de dicha mezcla de la etapa 2) y
- 15 4) una etapa de separación de los iones de cobalto de dicha solución acuosa de la etapa 3) que comprende las siguientes operaciones
- a) eliminar los iones de cobalto poniendo dicha solución acuosa en contacto con una resina de intercambio catiónico;
- 20 b) separar dicha solución acuosa de dicha resina de intercambio catiónico
- c) concentrar dicha solución acuosa obtenida en la etapa b, obteniendo así una solución acuosa concentrada que contiene ácido tungstíco y/o sus derivados;
- d) eluir los iones de cobalto de la resina de intercambio catiónico de la etapa b, utilizando una solución acuosa ácida.
- 25 2. Proceso según la reivindicación 1, en donde dichos derivados de ácido tungstíco de la etapa 1) se seleccionan del grupo que consiste en ácido fosfotungstíco, ácido pertungstíco y politungstatos, que también pueden estar sustituidos con iones de cobalto.
- 30 3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde dichas sales de cobalto de la etapa 2) se seleccionan del grupo que consiste en acetato de cobalto, cloruro de cobalto, sulfato de cobalto, nitrato de cobalto y bromuro de cobalto.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde al final de la etapa 4-c) la concentración de ácido tungstíco y/o sus derivados en la solución acuosa concentrada, expresada como concentración de tungsteno, es de entre 10 y 15 % en peso y la concentración de iones de cobalto es de menos de 50 ppm.
- 35 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende antes de la etapa 4-a) una etapa de purificación preliminar para separar una fase orgánica de dicha solución acuosa.
- 40 6. Proceso según la reivindicación 5, en el que dicha separación de la fase orgánica se realiza por decantación.
7. Proceso según la reivindicación 6, en el que dicha decantación se realiza en presencia de un disolvente orgánico.
- 45 8. Proceso según la reivindicación 7, en el que dicho disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en n-hexano, n-heptano, n-octano, ácido n-nonanoico y mezclas de los mismos.
9. Proceso según la reivindicación 8, en el que dicho disolvente orgánico es n-octano, ácido n-nonanoico o mezclas de los mismos.
- 50 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que dicha resina de intercambio catiónico está reticulada.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha resina de intercambio catiónico es de tipo ácido fuerte.
- 55 12. Proceso según la reivindicación 11, en el que el grupo funcional de dicha resina de intercambio catiónico del tipo ácido fuerte está constituido por grupos sulfónicos.
- 60 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que dicha etapa 4-a) se realiza con una columna de intercambio iónico.
14. Proceso según la reivindicación 13, en el que dicha solución acuosa se alimenta a la etapa a) con un caudal comprendido entre 1 y 50 BV\*/h (LHSV).