(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 963 356**

(51) Int. Cl.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***C02F 1/42*** | (2013.01) | ***C07C 53/132*** | (2006.01) |
| ***C02F 1/46*** | (2013.01) | ***C07C 53/134*** | (2006.01) |
| ***C07C 51/02*** | (2006.01) | ***C02F 1/26*** | (2013.01) |
| ***C07C 51/48*** | (2006.01) | ***C02F 1/469*** | (2013.01) |
| ***C07C 51/487*** | (2006.01) | ***C02F 101/34*** | (2006.01) |
| ***C07C 407/00*** | (2006.01) | | |
| ***C07C 53/122*** | (2006.01) | | |
| ***C07C 53/124*** | (2006.01) | | |
| ***C07C 53/126*** | (2006.01) | | |
| ***C07C 53/128*** | (2006.01) | | |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2020 PCT/EP2020/066232**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2020 WO20249692**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2020 E 20730679 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023 EP 3983340**

(54) Título: **Método para aislar ácido carboxílico a partir de una corriente lateral acuosa**

(30) Prioridad:

**12.06.2019 EP 19179625**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**26.03.2024**

(73) Titular/es:

**NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)**
**Velperweg 76**
**6824 BM Arnhem, NL**

(72) Inventor/es:

**TAMMER, MARTINUS CATHARINUS;**
**BART, JACOB y**
**LAMMERS, HANS**

(74) Agente/Representante:

**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

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

Método para aislar ácido carboxílico a partir de una corriente lateral acuosa

Esta invención se refiere a un método para aislar ácido carboxílico a partir de una corriente lateral acuosa de un proceso de producción de peróxido orgánico.

Los peróxidos de diacilo y peroxiésteres se pueden preparar haciendo reaccionar un anhídrido o cloruro de ácido con soluciones alcalinas de hidro(geno)peróxido, como lo ilustran las siguientes ecuaciones:

$$2\ R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}R + Na_2O_2 \rightarrow R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}R + 2\ NaOC(=O)R$$

$$R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}R + ROOH + NaOH \rightarrow R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}O\text{-}R + NaOC(=O)\ R$$

$$2\ R\text{-}C(=O)Cl + Na_2O_2 \rightarrow R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}R + 2\ NaCl$$

$$R\text{-}C(=O)Cl + ROOH + NaOH \rightarrow R\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}O\text{-}R + NaCl$$

En este esquema de reacción, $Na_2O_2$ no se refiere a un producto discreto $Na_2O_2$, sino a un equilibrio que comprende $H_2O_2$ y NaOOH.

Los cloruros de ácido son relativamente caros y generan capas de agua que contienen cloruros, lo que da lugar a aguas residuales con una alta concentración de sal.

Los anhídridos, por otro lado, son incluso más caros que los cloruros de ácido y la corriente lateral del proceso que comienza con el anhídrido contiene una alta carga orgánica, es decir, un alto valor de demanda química de oxígeno (DQO), debido a la sal de ácido carboxílico formada, y por lo tanto, resulta poco atractivo desde el punto de vista económico y medioambiental.

Eso cambiaría si el ácido carboxílico pudiera aislarse de la corriente lateral acuosa y reutilizarse; ya sea en un proceso de producción de peróxido, en otro proceso químico (por ejemplo, la producción de ésteres), o en cualquier otra aplicación, por ejemplo, como ingrediente de alimentación animal.

El documento CN108423908 divulga un proceso para aislar ácido 4-metilbenzoico a partir de una corriente residual del proceso de producción de bis(4-metilbenzoil)peróxido mediante precipitación. Sin embargo, este proceso sólo funciona para ácidos con baja solubilidad en agua. Además, el precipitado puede provocar manchas en el equipo utilizado.

Para los ácidos carboxílicos que son solubles en agua o que no precipitan suficientemente o no se separan de la corriente lateral acuosa, el aislamiento no es fácil ni directo.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para aislar dichos ácidos carboxílicos a partir de una corriente lateral acuosa de un proceso de producción de peróxido orgánico y hacerlo adecuado para su reutilización.

Este objetivo se logra mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una corriente lateral acuosa de un proceso de producción de peróxido orgánico, comprendiendo dicha corriente al menos el 1 % en peso de un carboxilato metálico, estando dicho carboxilato metálico disuelto o mezclado homogéneamente dentro de dicha corriente,

b) protonar el carboxilato hacia ácido carboxílico dentro de la corriente lateral acuosa, formando así una mezcla bifásica de dos fases líquidas,

c) separar la mezcla bifásica en (i) una fase líquida acuosa que comprende agua y una cantidad menor de ácido carboxílico y (ii) una fase líquida orgánica que comprende ácido carboxílico y una cantidad menor de agua,

d) opcionalmente, separar, preferentemente destilar, el ácido carboxílico a partir de dicha fase líquida orgánica,

en donde los peróxidos residuales presentes en la corriente lateral acuosa se eliminan mediante (i) extracción antes o después de la etapa b) y/o (ii) la adición de un agente reductor, calor o irradiación a dicha corriente, a la mezcla bifásica, y/o a la fase líquida orgánica.

La corriente lateral acuosa se obtiene preferentemente a partir de la producción de peróxidos de diacilo y/o peroxiésteres. El proceso de producción de peróxido orgánico que conduce a dicha corriente lateral acuosa puede implicar el uso de un cloruro de ácido o un anhídrido como reactivo, preferentemente un anhídrido.

Cabe señalar que el documento EP 2 666 763 divulga un proceso para recuperar ácido carboxílico a partir de una mezcla de carboxilato de magnesio empleando un intercambiador de iones ácidos que reemplaza los iones de magnesio en el carboxilato con un protón y de esta manera proporciona ácido carboxílico. Sin embargo, este documento no se refiere a la recuperación de corrientes de proceso de peróxido y tampoco implica ninguna separación líquido-líquido bifásica adicional para recuperar el ácido carboxílico.

Los peróxidos de diacilo pueden ser simétricos o asimétricos.

Ejemplos de peróxidos de diacilo simétricos adecuados son peróxido de di-2-metilbutirilo, peróxido de di-isovalerilo, peróxido de di-n-valerilo, peróxido de di-n-caproílo, peróxido de diisobutirilo y peróxido de di-n-butanoílo.

Ejemplos de peróxidos de diacilo asimétricos adecuados son peróxido de acetil isobutanoílo, peróxido de acetil 3-metilbutanoílo, peróxido de acetil lauroílo, peróxido de acetil isononanoílo, peróxido de acetil heptanoílo, peróxido de acetil ciclohexilcarboxílico, peróxido de acetil 2-propilheptanoílo y peróxido de acetil 2-etilhexanoílo.

Ejemplos de peroxiésteres adecuados son peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-hexilo, 1-peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-hexilo, 1-peroxineoheptanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxineoheptanoato de terc-amilo, peroxineoheptanoato de terc-hexilo, 1-peroxineononanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineononanoato de terc-butilo, peroxineononanoato de terc-amilo, peroxineononanoato de terc-hexilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-hexilo, 1-peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-hexilo, 1-peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-amilo, peroxiisobutirato de terc-hexilo, 1-peroxi-isobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-butirato de terc-butilo, peroxi-n-butirato de terc-amilo, peroxi-n-butirato de terc-hexilo, peroxiisovalerato de terc-butilo, peroxiisovalerato de terc-amilo, peroxiisovalerato de terc-hexilo, 1-peroxi-isovalerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-valerato de terc-butilo, peroxi-n-valerato de terc-amilo, peroxi-n-valerato de terc-hexilo, 1-peroxi-n-butirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxi-m-clorobenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-m-clorobenzoato de terc-butilo, peroxi-m-clorobenzoato de terc-amilo, peroxi-m-clorobenzoato de terc-hexilo, 1-peroxi-o-metilbenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-o-metilbenzoato de terc-butilo, peroxi-o-metilbenzoato de terc-amilo, peroxi-o-metilbenzoato de terc-hexilo, 1-butilperoxifenilacetato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxifenilacetato de terc-butilo, peroxifenilacetato de terc-amilo, peroxifenilacetato de terc-hexilo, peroxi-2-cloroacetato de terc-butilo, peroxiciclododecanoato de terc-butilo, peroxi-in-butirato de terc-butilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-butilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-amilo, 1-peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, 1-peroxi-pivalato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, 1-peroxi-2-etilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, 1-peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo y 1-peroxi-isobutirato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo.

Los peroxiésteres preferidos incluyen peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-amilo, 1-peroxiisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-butirato de terc-butilo, peroxi-n-butirato de terc-amilo, 1-peroxi-n-butirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxiisovalerato de terc-butilo, peroxiisovalerato de terc-amilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-butilo, peroxi-2-metilbutirato de terc-amilo, 1-peroxi-isovalerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-n-valerato de terc-butilo, peroxi-n-valerato de terc-amilo y 1-peroxi-n-valerato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

La corriente lateral acuosa de un proceso de producción de peróxido orgánico comprende al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 3 % en peso, más preferentemente al menos el 5 % en peso, más preferentemente al menos el 10 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 20 % en peso, y de la manera más preferente al menos el 25 % en peso de un carboxilato metálico disuelto o mezclado homogéneamente en el mismo. La concentración de carboxilato metálico es preferentemente no más del 50 % en peso, más preferentemente no más del 40 % en peso y de la manera más preferente no más del 35 % en peso.

El carboxilato metálico se disuelve o se mezcla homogéneamente con dicha corriente, lo que significa que la corriente consiste en una única fase y no es, por ejemplo, una suspensión que contiene partículas de carboxilato metálico. A partir de dicha suspensión, el ácido carboxílico podría separarse fácilmente, por ejemplo, mediante filtración del carboxilato metálico. Sin embargo, a partir de la corriente acuosa de la presente invención, no es posible una separación tan sencilla y se requieren más etapas para aislar el ácido carboxílico.

Además de agua y el carboxilato metálico, la corriente lateral acuosa contendrá algunos residuos de peróxido, tales como hidroperóxido orgánico, peróxido de hidrógeno, peroxiácido, peróxido de diacilo y/o peroxiéster. El contenido de peróxido de la corriente lateral acuosa estará generalmente en el intervalo de 0,01-3 % en peso. La corriente lateral puede contener además algunos productos de descomposición de peróxido residuales.

Para aislar, purificar y reutilizar con éxito el ácido carboxílico, es necesario eliminar cualquier peróxido residual de la corriente lateral acuosa. Esto se hace mediante extracción y/o la adición de un agente reductor. Además, puede desearse el calentamiento de la corriente lateral.

Ejemplos de agentes reductores adecuados son sulfito de sodio, (poli)sulfuro de sodio ($Na_2S_x$), tiosulfato de sodio y metabisulfito de sodio.

Se añade agente reductor a la corriente lateral acuosa, a la mezcla bifásica y/o a la fase líquida orgánica. En una realización preferida, se añade agente reductor a la corriente lateral acuosa, ya sea durante la etapa b) o, más preferentemente, antes de la etapa b).

El agente reductor destruirá el peróxido de hidrógeno, los hidroperóxidos orgánicos y los peroxiácidos. Para destruir cualquier otra especie peroxídica, puede ser deseable aumentar la temperatura de la corriente lateral acuosa entre 10-80 °C, preferentemente entre 10-50 °C, y de la manera más preferente entre 10-30 °C. Este aumento de temperatura se puede realizar antes de la etapa b) o durante la etapa b). Si se realiza durante la etapa b), cualquier calor liberado por la protonación (por ejemplo, acidificación) puede usarse para lograr este aumento de temperatura.

Cabe señalar que la temperatura de la corriente lateral acuosa antes del calentamiento o la protonación está generalmente en el intervalo de 0-20 °C, preferentemente de 0-10 °C, ya que los procesos de producción de peróxido a menudo se realizan a bajas temperaturas.

La extracción se puede realizar antes o después de la etapa b), y preferentemente se realiza antes de la etapa b). La extracción se puede realizar con disolventes orgánicos, anhídridos y mezclas de anhídrido y disolvente.

Ejemplos de disolventes adecuados para la extracción son alcanos (por ejemplo, aceites minerales isododecano, Spiridane® e Isopar®), cloroalcanos, ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de metilo, ftalato de dimetilo, dibenzoato de etilenglicol, cumeno, maleato de dibutilo, diisononil-1,2-ciclohexanodicarboxilato (DINCH), tereftalato de dioctilo o diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol (TXIB)), éteres, amidas y cetonas.

Ejemplos de anhídridos adecuados son anhídridos que fueron usados o pueden usarse en el proceso de producción de peróxido orgánico e incluyen anhídridos simétricos y asimétricos. Ejemplos de anhídridos simétricos son anhídrido n-butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido piválico, anhídrido valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido 2-metilbutírico, anhídrido 2-metilpentanoico, anhídrido 2-metilhexanoico, anhídrido 2-metilheptanoico, anhídrido 2-etilbutírico, anhídrido caproico, anhídrido caprílico, anhídrido isocaproico, anhídrido n-heptanoico, anhídrido nonanoico, anhídrido isononanoico, anhídrido 3,5,5-trimetilhexanoico, anhídrido 2-propilheptanoico, anhídrido decanoico, anhídrido neodecanoico, anhídrido undecanoico, anhídrido neoheptanoico, anhídrido láurico, anhídrido tridecanoico, anhídrido 2-etilhexanoico, anhídrido mirístico, anhídrido palmítico, anhídrido esteárico, anhídrido fenilacético, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 3-metil-ciclopentanocarboxílico y mezclas de dos o más de los anhídridos mencionados anteriormente.

Ejemplos de mezclas adecuadas de anhídridos simétricos son la mezcla de anhídrido isobutírico y anhídrido 2-metilbutírico, la mezcla de anhídrido isobutírico y anhídrido 2-metilpentanoico, la mezcla de anhídrido 2-metilbutírico y anhídrido isovalérico y la mezcla de anhídrido 2-metilbutírico y anhídrido valérico.

Los anhídridos asimétricos normalmente están disponibles como una mezcla de anhídridos asimétricos y simétricos. Esto se debe a que los anhídridos asimétricos normalmente se obtienen haciendo reaccionar una mezcla de ácidos con, por ejemplo, anhídrido acético. Esto conduce a una mezcla de anhídridos, incluyendo un anhídrido asimétrico y al menos un anhídrido simétrico. Para la extracción se pueden utilizar mezclas de anhídridos de este tipo. Ejemplos de anhídridos asimétricos adecuados son anhídrido isobutírico-2-metilbutírico, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido isobutírico y anhídrido 2-metilbutírico; anhídrido isobutírico-acético, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido isobutírico y anhídrido acético, anhídrido 2-metilbutírico-valérico, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido 2-metilbutírico y anhídrido valérico; y anhídrido butírico-valérico, que está presente preferentemente como mezcla con anhídrido butírico y anhídrido valérico.

Los anhídridos más preferidos son anhídrido isobutírico, anhídrido 2-metilbutírico, anhídrido 2-metilhexanoico, anhídrido 2-propilheptanoico, anhídrido n-nonanoico, anhídrido isononanoico, anhídrido ciclohexanocarboxílico, anhídrido 2-etilhexanoico, anhídrido caprílico, anhídrido n-valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido caproico y anhídrido láurico. Los más preferidos son anhídrido isononanoico y anhídrido isobutírico.

En la etapa b), el ácido carboxílico se libera mediante protonación. La protonación conduce a una mezcla bifásica de dos fases líquidas. En otras palabras: no conduce a la precipitación del ácido carboxílico que a continuación podría separarse fácilmente de la mezcla mediante, por ejemplo, filtración. En cambio, a partir de la mezcla de la presente invención, no es posible una separación tan sencilla y se requieren más etapas para aislar el ácido carboxílico.

En una realización, la protonación se logra mediante acidificación de la corriente lateral acuosa.

Los ácidos preferidos para acidificar y protonar el ácido carboxílico son ácidos con un $pK_a$ inferior a 5, tales como $H_2SO_4$, HCl, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, ácido fórmico, ácido acético y combinaciones de los mismos. Más preferentemente, se usa un ácido con un $pK_a$ inferior a 3; de la manera más preferente se usa $H_2SO_4$. Si se usa $H_2SO_4$, se añade preferentemente como una solución al 90-96 % en peso.

La acidificación se realiza preferentemente a un pH inferior a 6, más preferentemente inferior a 4,5 y de la manera

más preferente inferior a 3. El pH resultante es preferentemente no inferior a 1. Dependiendo del ácido usado, la temperatura de la corriente puede aumentar durante esta etapa, hasta aproximadamente 80 °C.

La acidificación conduce a la formación de una mezcla bifásica que comprende (i) una capa acuosa que comprende agua y una cantidad menor de ácido carboxílico y (ii) una fase líquida orgánica que comprende ácido carboxílico y una cantidad menor de agua. La sal resultante de la acidificación, por ejemplo, $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, NaCl, formiato de Na o acetato de Na, dependiendo del ácido usado para la acidificación y de la base usada durante la producción de peróxido orgánico, estará presente principalmente en la fase líquida acuosa, aunque una cantidad menor también puede estar presente en la fase líquida orgánica.

En este documento una cantidad menor se define como del 0 al 2 % en peso basándose en el peso total, preferentemente menos del 1 % en peso, más preferentemente menos del 0,5 % en peso, más preferentemente menos del 0,1 % en peso, más preferentemente menos del 0,01 % en peso y de la manera más preferente menos del 0,001 % en peso.

En otra realización, la protonación se logra mediante separación por membrana electroquímica. Ejemplos de técnicas de separación por membrana electroquímica son la electrólisis con membrana y la electrodiálisis con membrana bipolar (BPM). La BPM es el método de separación por membrana electroquímica preferido.

La separación por membrana electroquímica conduce a la división del carboxilato metálico en ácido carboxílico e hidróxido metálico (por ejemplo, NaOH o KOH) y la separación de ambas especies. Por tanto, conduce a (i) una mezcla que contiene ácido carboxílico y (ii) una solución de NaOH o KOH, separados por una membrana.

La solución de NaOH o KOH se puede reutilizar en la producción de peróxidos orgánicos o en cualquiera de las etapas del proceso de la presente invención donde se requiere o se desea una base.

Dependiendo de la temperatura, la concentración de sal y la solubilidad del ácido carboxílico en agua, la mezcla que contiene ácido carboxílico puede ser una mezcla bifásica de dos fases líquidas o una mezcla homogénea. Si se forma una mezcla homogénea en las condiciones de separación por membrana electroquímica (generalmente 40-50 °C), el enfriamiento de la mezcla a temperaturas por debajo de aproximadamente 30 °C y/o la adición de sal asegurará que se forme una mezcla bifásica. La capa líquida orgánica de esta mezcla que contiene ácido carboxílico bifásico puede separarse a continuación de la capa acuosa de dicha mezcla bifásica en la etapa c).

Opcionalmente, se añade un disolvente a la mezcla bifásica.

Ejemplos de disolventes adecuados son (mezclas de) alcanos como isododecano, Spirdane®, Isopar®, octano, decano, tolueno, o-, m-, p-xileno, ésteres como ftalato de dimetilo, acetatos de cadena larga, acetato de butilo, butirato de etilo, cumeno, diisobutirato de trimetilpentanilo (TXIB), adipatos, sebacatos, maleatos, trimelitatos, azelatos, benzoatos, citratos y tereftalatos, éteres como metil terc-butil éter (MTBE) y carbonatos como carbonato de dietilo.

Los disolventes preferidos son alcanos y mezclas de alcanos. El isododecano es el disolvente más preferido.

La adición de disolvente es particularmente deseada si el ácido carboxílico se va a reutilizar en un proceso en el que dicho disolvente está deseablemente presente, de modo que no sea necesario eliminar el disolvente del ácido carboxílico antes de dicha reutilización. Ejemplos de dichos procesos son los procesos de producción de peróxido orgánico, en los que las consideraciones de seguridad a menudo requieren la presencia de disolvente.

En la etapa c), se separan las fases líquidas.

La separación se puede realizar por gravedad, usando equipos de separación convencionales, tales como un separador líquido/líquido, una centrífuga, una columna a contracorriente (pulsada o empaquetada), (una combinación de) mezcladores-sedimentadores o un separador continuo (de placas).

En algunas realizaciones, la separación puede facilitarse salando la fase líquida orgánica con una solución salina concentrada, por ejemplo, una solución de NaCl, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $Na_2SO_4$ o $K_2SO_4$ al 20-30 % en peso. La sal reduce la solubilidad del ácido carboxílico en la fase líquida acuosa. Esta extracción se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado, tal como un reactor, una centrífuga o un mezclador-sedimentador.

El método de separación preferido en la etapa c) es la separación por gravedad, en lugar de la extracción.

Independientemente de cómo se separen las fases en la etapa c), se prefiere una etapa d) de separación o destilación para purificar adicionalmente el ácido carboxílico. La destilación se prefiere especialmente para la purificación de ácidos carboxílicos con menos de cinco átomos de carbono y para fases líquidas orgánicas con un contenido de agua del 5 % en peso o más. Para contenidos de agua más bajos, se puede realizar un secado con un tamiz molecular o sal de secado para eliminar el agua.

La destilación puede servir para evaporar impurezas volátiles, incluida agua, del ácido carboxílico y/o para destilar el

ácido carboxílico de cualquier impureza con un punto de ebullición superior al del ácido carboxílico.

El término "destilación" en esta memoria descriptiva incluye cualquier forma de eliminación de componentes mediante vaporización. Por tanto, también incluye depuración "*stripping*" y técnicas similares.

Entre la etapa de separación c) y la etapa de separación o destilación d), puede ser deseable eliminar cualquier sal, que resultó de la acidificación, de la fase líquida orgánica, para evitar la sedimentación de sólidos en la columna de destilación. La eliminación de la sal se puede realizar lavando con agua, enfriando (por ejemplo, congelando) y separando la capa de agua resultante. El enfriamiento se realiza preferentemente a <20 °C, más preferentemente <10 °C y de la manera más preferente <5 °C y forzará la entrada de sales en la capa de agua.

La capa de agua aislada se puede reciclar a la etapa de protonación.

El contenido de agua del ácido carboxílico obtenido está preferentemente por debajo del 2 % en peso, más preferentemente por debajo del 1 % en peso, incluso más preferentemente por debajo del 0,5 % en peso y lo más por debajo del 0,1 % en peso. Esto es especialmente preferido en caso de que el ácido carboxílico vaya a reutilizarse en un proceso de producción de peróxido. Puede ser necesaria una destilación adicional del ácido carboxílico para alcanzar este contenido de agua.

La fase líquida acuosa formada como resultado de la etapa b) de protonación puede contener algo de ácido carboxílico residual. Esto es especialmente válido para ácidos de menor peso molecular, como ácidos butírico, isobutírico, pentanoico y pentanoico ramificado con metilo o etilo. Este ácido residual se puede recuperar mediante adsorción, destilación (azeotrópica) o extracción, preferentemente destilación. Opcionalmente, se puede añadir una sal (por ejemplo, sulfato de sodio) al ácido carboxílico recuperado como un destilado líquido acuoso, para reducir la solubilidad del ácido carboxílico. Para optimizar aún más el rendimiento de ácido carboxílico, el destilado de ácido carboxílico residual recuperado se puede reciclar dentro del proceso añadiéndolo a la corriente lateral acuosa mencionada anteriormente, después de la etapa b) de protonación y antes de la etapa c) de separación.

Los ácidos carboxílicos preferidos que se obtendrán mediante el proceso de la presente invención incluyen ácido isobutírico, ácido n-butírico, ácido propiónico, ácido piválico, ácido neodecanoico, ácido neoheptanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido láurico, ácido isovalérico, ácido n-valérico, ácido n-hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-propilheptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico y ácido láurico. Los ácidos carboxílicos más preferidos son ácido isobutírico, ácido n-butírico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido piválico, ácido isononanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido isovalérico y ácido n-valérico.

El ácido carboxílico obtenido a partir del proceso de la presente invención se puede reciclar al proceso de producción de peróxido orgánico del que se originó, se puede usar en la producción de otro peróxido orgánico y se puede usar para fabricar ésteres (por ejemplo, ésteres etílicos) que encuentran uso como, por ejemplo, disolvente o fragancia, o en aplicaciones agrícolas.

El ácido carboxílico, o una sal del mismo, también se puede utilizar en la alimentación animal. Por ejemplo, se sabe que las sales de ácido butírico mejoran la salud gastrointestinal de las aves de corral y previenen infecciones microbianas y dolencias en aves de corral, cerdos, peces y rumiantes.

EJEMPLO

Una corriente lateral acuosa de un proceso de peróxido de diisobutirilo que contenía el 23 % en peso de isobutirato de sodio, 300 ppm de peróxido de diisobutirilo y el 0,1 % en peso de ácido perisobutírico, que tenía una temperatura de 0 °C y un pH de aproximadamente 10, se trató de la siguiente manera: Se hizo pasar un flujo constante de dicha corriente a través de una columna con cuatro secciones agitadas y se mantuvo a una temperatura de 20-25 °C. El tiempo de residencia fue de aproximadamente 5 minutos por sección. Se añadió una solución de $Na_2SO_3$ al 30 % en peso a dicha columna, reduciendo así el ácido perisobutírico en dicha corriente y produciendo una corriente con <50 ppm de peróxido residual.

La corriente resultante se recogió en un recipiente.

Desde el recipiente, se cargaron 8,2 kg de dicha corriente a un reactor de vidrio de 10 l, equipado con una manta de enfriamiento, un impulsor de paletas de paso y un termómetro. Al contenido agitado se le añadieron 810,4 g de $H_2SO_4$, 96 % en peso, en 2 minutos para reducir el pH a 2,3. Se observó un aumento de temperatura a 42 °C. Después de 5 minutos de agitación, se dejó que las capas se separaran por gravedad. Se separaron las dos fases, obteniéndose así 7,6 kg de fase líquida acuosa y 1,4 kg de fase líquida orgánica.

El enfriamiento de la fase orgánica a 2 °C dio como resultado una separación de 40 g de fase acuosa adicional, que a continuación se combinó con los 7,6 kg de fase líquida acuosa.

La fase líquida orgánica, que comprendía principalmente ácido isobutírico húmedo, se alimentó a una columna de destilación continua. La corriente del fondo contenía >99 % en peso de ácido isobutírico con un contenido de agua

de 200 ppm.

La fase líquida acuosa se cargó en un reactor de vidrio de 10 litros y se destiló una solución acuosa de ácido isobutírico en agua a 55 °C y <160 mbar. El residuo era una solución acuosa de $Na_2SO_4$.

Para optimizar aún más el rendimiento de ácido isobutírico, esta solución acuosa de ácido isobutírico se recicló dentro del proceso añadiéndola a la corriente lateral acuosa mencionada anteriormente, después de la acidificación con $H_2SO_4$ y antes de la separación por gravedad de las capas resultantes.

## REIVINDICACIONES

1. Método para aislar ácido carboxílico a partir de una corriente lateral acuosa de un proceso de producción de peróxido orgánico, comprendiendo dicho método las etapas de:

a) proporcionar una corriente lateral acuosa de un proceso de producción de peróxido orgánico, comprendiendo dicha corriente al menos el 1 % en peso de un carboxilato metálico, estando dicho carboxilato metálico disuelto o mezclado homogéneamente dentro de dicha corriente,

b) protonar el carboxilato hacia ácido carboxílico dentro de la corriente lateral acuosa, formando así una mezcla bifásica de dos fases líquidas,

c) separar la mezcla bifásica en (i) una fase líquida acuosa que comprende agua y una cantidad menor de ácido carboxílico y (ii) una fase líquida orgánica que comprende ácido carboxílico y una cantidad menor de agua,

d) opcionalmente, separar, preferentemente destilar, el ácido carboxílico a partir de dicha fase líquida orgánica,

en donde los peróxidos residuales presentes en la corriente lateral acuosa se eliminan mediante (i) extracción antes o después de la etapa b) y/o (ii) la adición de un agente reductor, calor o irradiación a dicha corriente, a la mezcla bifásica, y/o a la fase líquida orgánica.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la corriente lateral acuosa resulta de un proceso de producción de peróxido de diacilo o peroxiéster.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el ácido carboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido isobutírico, ácido n-butírico, ácido propiónico, ácido piválico, ácido neodecanoico, ácido neoheptanoico, ácido isononanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido láurico, ácido isovalérico, ácido n-valérico, ácido n-hexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico y ácido láurico.

4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el ácido carboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido isobutírico, ácido n-butírico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido piválico, ácido isononanoico, ácido 2-metilbutírico, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido isovalérico y ácido n-valérico.

5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente lateral acuosa en la etapa a) comprende al menos el 3 % en peso, preferentemente al menos el 5 % en peso, más preferentemente al menos el 10 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 20 % en peso, y de la manera más preferente al menos el 25 % en peso de un carboxilato metálico.

6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la protonación del carboxilato hacia ácido carboxílico en la etapa b) se realiza mediante acidificación de la corriente lateral acuosa.

7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la protonación del carboxilato hacia ácido carboxílico en la etapa b) se realiza mediante separación por membrana electroquímica, preferentemente electrodiálisis con membrana bipolar (BPM), de la corriente lateral acuosa.

8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peróxido presente en la corriente lateral acuosa se destruye mediante la adición de un agente reductor a la corriente lateral acuosa, ya sea antes o durante la etapa b), preferentemente antes de la etapa b).

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el agente reductor se selecciona entre el grupo que consiste en sulfito de sodio, (poli)sulfuro de sodio ($Na_2S_x$), tiosulfato de sodio y metabisulfito de sodio.

10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde las fases se separan en la etapa c) por gravedad.

11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde las fases se separan en la etapa c) mediante extracción con un disolvente orgánico, preferentemente un alcano de una mezcla de alcanos, más preferentemente isododecano.

12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde las fases se separan en la etapa c) mediante extracción con una solución salina, preferentemente una solución de NaCl al 20-30 % en peso.

13. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional e) en la que el ácido carboxílico se aísla a partir de la fase líquida acuosa mediante destilación.

14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además reciclar al menos parte del ácido carboxílico aislado en la etapa e) a la mezcla bifásica de la etapa b).

15. Método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende además reciclar al menos parte del ácido carboxílico aislado en la etapa c) o en la etapa d) a un proceso de producción de peróxido orgánico, usando el ácido carboxílico aislado en la etapa c) o en la etapa d) para preparar ésteres, o usando el ácido carboxílico aislado en la etapa c) o en la etapa d) en alimentación animal.