

282073

PATENTE DE INVENCION

Cas M 40



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de recuperación de catalizador a base
de cobalto".

Solicitante:

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICA-
ZIONI VISCOSA, S.p.A., entidad italiana, residente
en Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

5.

La presente invención se refiere a un
proceso para la recuperación de catalizadores a
base de cobalto, particularmente en la producción
de ácido benzoico por oxidación de tolueno. En otras
solicitudes de patente copendientes núms. 279.240 y

282073

31 OCT. 1952



-2-

- 279.239, de la solicitante, se describe la oxidación del tolueno usando como catalizadores sales orgánicas de cobalto. En otra solicitud copendiente número 281.438 se describe la elaboración del producto de oxidación para aislar de él el ácido benzoico. En cada caso, durante estos procedimientos se obtienen aguas madres de las que se ha separado el ácido benzoico casi totalmente, pero que contienen todavía pequeñas cantidades de ácido benzoico libre y contienen el cobalto del catalizador en forma de benzoato de cobalto.
- 5.
- 10.

- Es objeto de la invención la recuperación del cobalto contenido en dichas aguas madres de una forma y modo tales que permitan la reutilización del mismo como catalizador.
- 15.

- El proceso según la invención permite asimismo la recuperación del ácido benzoico contenido en las citadas aguas madres, ya sea en forma de ácido libre o bien en forma ligada al cobalto.
- 20.

- La invención se basa en el tratamiento de las aguas madres con una resina de cambio iónico y concretamente una resina catiónica, sulfónica o carboxílica que trabaje en ciclo H^+ . Entre estas resinas pueden mencionarse como particularmente adecuadas la Imac C 12, la Dusarit S, la Castel C 300, etc.
- 25.

- Según la invención, se tratan las aguas madres con la referida resina catiónica, la cual fija el cobalto, elaborándose a temperaturas sustancialmente comprendidas entre 10 y 90°C y preferiblemente de 70 a 80°C; seguidamente se regenera la resina y se
- 30.

282073

3100



-3-

recupera el cobalto como sal del mismo mediante una elución fraccionada con una solución de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o cualquier ácido más fuerte que la resina.

5. Las aguas efluentes después del tratamiento con la resina contienen todo el ácido benzoico (libre y combinado) de las aguas madres en forma de ácido libre, que puede recuperarse de varias maneras, por ejemplo volviendo a poner las mismas
10. aguas en ciclo en el procedimiento de separación del ácido benzoico del producto crudo de oxidación del tolueno. La elución fraccionada de la resina proporciona soluciones de sales de cobalto de concentración relativamente elevada (5 a 10%), de las cuales
15. puede regenerarse luego la sal orgánica de cobalto, cualquiera que sea, usada como catalizador en la oxidación del tolueno, por ejemplo mediante tratamiento con una sal alcalina del correspondiente ácido orgánico.
20. Preferiblemente, antes de tratar las aguas madres iniciales con la resina, se tratan con carbón activo o tierras decolorantes en ebullición y se filtran para eliminar impurezas que contaminarían la resina.
25. Según la invención, la elución fraccionada se efectúa como sigue. Se trata la resina exhausta con una solución de ácido fuerte, preferiblemente clorhídrico a una concentración comprendida entre el 1 y el 36%, y en una cantidad comprendida
30. entre 500 meq y 3500 meq por litro de resina.

282073



-4-

- En la práctica, la solución puede contener, y contiene, si se opera en el modo preferido, pequeñas cantidades de cobalto. El eluido se fracciona en un número conveniente de fracciones que comprenden a) por lo menos una fracción inicial y una terminal que no contienen cobalto y son eliminadas; b) una o más fracciones inmediatamente siguientes a la fracción o fracciones iniciales y una o más fracciones inmediatamente precedentes a fracción o fracciones terminales, que contienen cloruro de cobalto y ácido clorhídrico libre, pero de baja concentración, que son utilizadas después de la adición de ácido clorhídrico concentrado para formar la solución eluente de un ulterior tratamiento; c) una o más fracciones centrales que contienen en su conjunto la máxima parte del cobalto a una concentración suficientemente elevada y cierta cantidad de ácido clorhídrico libre, los cuales constituyen el producto del tratamiento y se emplean luego preferiblemente para la preparación de la sal orgánica de cobalto empleada como catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La línea de demarcación entre las fracciones b) y c) está determinada por la concentración de cloruro de cobalto que se desea en el producto del tratamiento.

25.

Se comprenderá mejor la invención con el siguiente ejemplo, no limitativo de realización.

Se parte de un agua madre que tiene un contenido de 0,785 gramos por litro de cobalto (en forma de 4,06 gramos por litro de benzoato de cobal-

30.

282073

31 OCT



-5-

- to) y 3 gramos por litro de ácido benzoico libre. Dichas aguas madres, que se presentan de color amarillo turbio, se calientan primeramente hasta su ebullición con un 1,8 por mil de carbón activo y se filtran. Se obtiene un filtrado brillante de color rosa.
5. Las aguas filtradas se hacen pasar bajo una columna que contiene 150 gramos de resina Imac C 12, presentando dicha columna en el caso ejemplificado un diámetro interno de 28 mm, y teniendo el estrato de resina una altura de 270 mm. La velocidad de paso de las aguas es sobre 2,4 m/h. pero puede aumentarse hasta 11 m/h. La temperatura se mantiene entre 70 y 80°C.
10. El agotamiento de la resina se advierte controlando el pH de las aguas efluentes; se considera agotada la resina cuando el pH de salida ha subido tanto que llega a ser casi igual al de entrada. En el caso de las aguas usadas se tiene un pH de entrada de 3,9 y un pH de agotamiento de 3,8. El agotamiento de la resina podría determinarse también controlando el contenido en cobalto de las aguas de salida.
15. Agotada la resina, se suspende el paso de las aguas madres y se lava aquélla, siempre a la temperatura de 70 a 80°C, mediante 500 cm³ de agua destilada, que se unen a las precedentes aguas efluentes, separándose así todo el ácido benzoico en forma de ácido benzoico libre, que puede recuperarse de cualquier manera conveniente.
20. Se hacen pasar entonces sobre la resina
- 25.
- 30.

282073



-6-

unos 80 cm³ de una solución de ácido clorhídrico al 10% aproximadamente, conteniendo vestigios de cobalto. Luego se lava la resina con 400 cm³ de agua destilada.

5. El eluido se separa en 6 fracciones como sigue:
- Fracción 1.- 90 cm³: no contiene ni cobalto ni ácido clorhídrico.
- Fracción 2.- 10 cm³: contiene vestigios de cobalto y de ácido clorhídrico.
10. Fracción 3.- 100 cm³: contiene 9,46 gramos de Cl₂Co y 0,876 gramos de ácido clorhídrico libre.
- Fracción 4.- 50 cm³: contiene 0,57 gramos de Cl₂Co y 0,22 gramos de ácido clorhídrico libre.
15. Fracción 5.- 50 cm³: contiene vestigios de cobalto y de ácido clorhídrico.
- Fracción 6.- 180 cm³: contiene vestigios de ácido clorhídrico pero no contiene cobalto.
20. Reuniendo las fracciones 3 y 4 se obtienen 150 cm³ de eluido que contienen 10,03 gramos de Cl₂Co, igual al 6,68%, y 1,1 gramos de ácido clorhídrico libre, igual al 0,73%. Como la cantidad teórica de Cl₂Co es de 11,08 gramos, el rendimiento en cobalto es del 90,5%.
25. Las fracciones 2 y 5 se unen y reciben la adición de 20 cm³ de ácido clorhídrico concentrado para formar la solución eluente del siguiente tratamiento. Las fracciones 1 y 6 pueden en cambio eliminarse al no contener cobalto y poseer solamente
- 30.

282073



-7-

vestigios de ácido clorhídrico.

5. Se ha descrito un ejemplo de realización del invento, si bien éste puede ponerse en práctica por los expertos en la materia introduciendo en él numerosas modificaciones, variaciones y adaptaciones.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Italia con fecha 9 de noviembre de 15. 1.961, nº 20185/61 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE CATALIZADOR A BASE DE COBALTO"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª - Procedimiento de recuperación de catalizador a base de cobalto, empleado en particular en la oxidación de tolueno a ácido benzoico, caracterizado porque se parte de aguas madres de baja concentración de cobalto en forma de benzoato de cobalto, se tratan dichas aguas madres con una resina catiónica, sulfónica o carboxílica, a temperaturas sustancialmente comprendidas entre 10 y 90°C
- 30.

282073.



-8-

- y preferiblemente entre 70 y 80°C, fijándose el cobalto sobre la resina, porque se regenera la resina agotada con una solución de ácido fuerte, por ejemplo ácido clorhídrico, y porque se fracciona el eluido en diversas fracciones, que comprenden fracciones extremas que no contienen sustancialmente cobalto, fracciones intermedias de baja concentración de cobalto y fracciones centrales de concentración relativamente elevada de cobalto en forma de cloruro de cobalto, de las cuales se recupera el cobalto.
5. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las fracciones centrales poseen un contenido de cloruro de cobalto en su conjunto no inferior al 5%.
10. 3ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en la que las fracciones de bajo contenido de cobalto se adicionan a ácido clorhídrico concentrado para constituir la solución de ácido clorhídrico empleada en ulterior tratamiento para la regeneración de la resina.
15. 4ª - Procedimiento, según una ó más de las anteriores reivindicaciones, en el que las aguas madres se tratan en ebullición con carbón activo o tierras decolorantes y se filtran antes de tratarlas con la resina.
20. 5ª - Procedimiento, según una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que se emplea para la regeneración de la resina una solución de ácido fuerte, preferiblemente clorhídrico, de una concentración del 1 al 36% y en una cantidad de
- 25.
- 30.

282-73

31 OCT. 1962



-9-

500 meq a 3500 meq por litro de resina.

5. 6ª - Procedimiento, según una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que el tratamiento de la resina con las aguas madres se interrumpe cuando el pH de estas últimas en su salida es aproximadamente igual al pH de las mismas en su entrada.
10. 7ª - Procedimiento, según una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que se lava la resina con agua destilada después del tratamiento de las aguas madres y de la elución con solución de ácido clorhídrico.
15. 8ª - Procedimiento, según una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que las aguas madres efluentes después del tratamiento con resina y las aguas de lavado de la resina agotada se unen y el ácido benzoico libre contenido en las mismas se recupera volviéndolo a poner en ciclo o de cualquier otro modo conveniente.
20. 9ª - Procedimiento de recuperación de catalizador a base de cobalto, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 OCT. 1962

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA

APPLICAZIONI VISCOSA, S.p.A.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET