



Boij

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

5. Esta invención se refiere a un método para recuperar un catalizador de oxidación, utilizado para la preparación de ácido tereftálico, por medio de la oxidación en fase líquido de un alquilbenceno, tal como paraxileno, con un gas que contiene oxígeno molecular, a partir del residuo de las aguas madres de reacción y, más específicamente, a un método para recuperar un catalizador de metal pesado, tal como manganeso o cobalto, como precipitado carbonato que tiene una alta pureza y buena filtrabilidad. - - - - -

2. DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

15. Los métodos comerciales para preparar ácido tereftálico, ampliamente aceptados hoy día, implican la oxidación en fase líquido de alquilbencenos, tales como paraxileno, con un gas que contiene oxígeno molecular en un ácido monocarboxílico alifático inferior como disolvente, en presencia de un catalizador que contiene un metal pesado, tal como cobalto o manganeso, o un compuesto de bromo. 20. El ácido tereftálico se separa de la mezcla de reacción re

20 APR 1974



- sultante de tal reacción de oxidación en fase líquido por medios tales como separación por filtración o centrífuga y entonces el disolvente de reacción se recupera de las aguas madres de reacción, por medios tales como la destilación. El residuo resultante después de la eliminación del disolvente contiene el catalizador de metal pesado. A fin de utilizar eficazmente los metales caros tales como el cobalto y el manganeso, es importante reutilizar el catalizador de metal pesado. Además del catalizador de metal pesado, sin embargo, el residuo de las aguas madres contiene grandes cantidades del alquilbenceno no reaccionado e impurezas orgánicas, tales como 4-carboxibenzaldehído y ácido paratoluico como intermedios de reacción y como subproductos no identificados de oxidación. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Además, dado que el ácido acético, por ejemplo, se utiliza como disolvente en condiciones de alta temperatura y presión y que se utiliza también un halógeno, tal como bromo, como componente del catalizador en la anterior reacción de oxidación en fase líquido, las aguas de reacción son corrosivas. Mientras circulan tales aguas de reacción dentro del sistema, tiene lugar corrosión del equipo y los metales tales como hierro, cromo, níquel, molibdeno o cobre contenidos en los materiales del equipo contaminan las aguas de reacción. Además, el ácido tereftálico que es escasamente soluble en el disolvente se deposita en varias partes del equipo de fabricación y en las paredes interiores de las tuberías y provoca obstrucciones. A fin de impe
- 20.
- 25.

20 ABR 1974



dir tales obstrucciones, el equipo se lava con una disolu-
ción acuosa de un álcali, tal como hidróxido sódico, y
ello origina frecuentemente la contaminación de las aguas
de reacción con el metal alcalino. Es conocido que todas
5. estas impurezas impiden la reacción de oxidación de alquil-
bencenos y provocan una reducción de la calidad y del ren-
dimiento del ácido tereftálico. Según ello, cuando se recu-
pera el catalizador de reacción de oxidación a partir del
residuo de las aguas madres para el reciclado es importan-
10. te evitar que las impurezas, tales como las impurezas or-
gánicas, las impurezas debidas a metales pesados y el me-
tal alcalino, contaminen al catalizador de metal pesado
recuperado. Se han propuesto hasta ahora varios métodos pa-
ra recuperar el catalizador de oxidación sin contaminación
15. por las distintas impurezas. - - - - -

Por ejemplo, la patente norteamericana 2.964.559
revela un método que comprende extraer el residuo de las
aguas madres que contienen subproductos del tipo alquil-
trán con un disolvente tal como agua y un ácido carboxili-
20. co alifático inferior o una mezcla de los mismos para re-
cuperar con ello un catalizador de metal pesado, tal como
cobalto o manganeso, como extracto que no contiene los sub-
productos del tipo alquitrán. La patente norteamericana
3.341.470 revela un método de recuperar el catalizador de
25. metal pesado sin contaminación con subproductos orgánicos
del tipo alquitrán ni impurezas metálicas, tales como hie-
rro, cromo o cobre, contenidas en el residuo de las aguas

20 ABR 1974

- madres de reacción. Específicamente, el método comprende incinerar el residuo de las aguas madres de reacción para oxidar con ello el catalizador de metal pesado, disolver el catalizador en un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, añadir sulfuro sódico o sulfuro de hidrógeno, etc.
5. a la disolución para eliminar cualquier contaminante de cobre en forma de un precipitado de sulfuro de cobre, diluir entonces la disolución con agua, neutralizar la disolución diluída con un hidróxido a un pH de unos 4, añadir
10. carbonato cálcico a la disolución para separar las impurezas metálicas, tales como hierro o cromo, en forma de sus precipitados óxido, añadir carbonato sódico a la disolución de la cual se han eliminado las impurezas metálicas, para obtener con ello cobalto o manganeso como precipitado carbonato y finalmente tratar el precipitado con un
15. ácido carboxílico orgánico para recuperar cobalto o manganeso como carboxilato orgánico. - - - - -

- Además, la publicación de la patente japonesa 14339/71 revela un método que comprende: extraer el residuo de las aguas madres de la reacción que contienen subproductos de reacción de oxidación y hierro con agua como disolvente de extracción para separar las impurezas sólidas insolubles, añadir un álcali a la disolución acuosa que contiene el catalizador de oxidación extraído para ajustar el pH de la disolución acuosa a 4-5 y separar los subproductos de tipo alquitrán como flotación y el hierro como precipitado de acetato básico de hierro y después añaa-
- 20.
- 25.



dir un metal alcalino, tal como carbonato sódico, para re-
cuperar el cobalto o manganeso como un precipitado carbo-
nato. - - - - -

- La publicación de la patente japonesa 34088/72
- 5. revela un método que comprende: extraer el residuo de las aguas madres de reacción con agua para separar impurezas sólidas insolubles, añadir un álcali al extracto acuoso para ajustar el pH del extracto acuoso a 6,0-6,8, ya sea separando hierro y plomo como tereftalato escasamente solu-
 - 10. ble u oxidando el compuesto de hierro en el extracto acuoso a compuesto de hierro trivalente y ajustando después el pH del extracto acuoso a 4,0-6,8 para separar hierro o plo-
 - 15. mo como el tereftalato escasamente soluble y añadir un com-
puesto carbonato, tal como carbonato sódico, al filtrado
resultante para recuperar cobalto o manganeso como carbona-
to. - - - - -

- El proceso de añadir un metal alcalino o carbonato al extracto acuoso obtenido extrayendo el residuo de las aguas madres que contienen el catalizador de metal pesado con agua, para recuperar con ello el catalizador de metal pesado como precipitado carbonato, que se emplea en muchas de las técnicas anteriores indicadas, se considera un método superior capaz de recuperar el catalizador de me-
- 20. tal pesado en forma muy pura sin contaminación con impure-
 - 25. zas perjudiciales para la reacción de oxidación. - - - - -

Sin embargo, según este proceso, las partículas

20-ABR-1974

- precipitadas del carbonato de metal pesado, tales como car
bonato de cobalto o carbonato de manganeso, se recuperan
como partículas coloidales amorfas muy finas. Según ello,
se requieren largos períodos de tiempo para separar el
5. precipitado del carbonato de metal pesado de la solución
que contiene el precipitado y para lavar con agua el pre-
cipitado separado. Así, para la operación comercial, es-
te aparato de separación requiere enormes superficies de
filtración y de lavado. Se ha considerado un problema in
10. dustrialmente importante la constitución de partículas
precipitadas que puedan filtrarse y lavarse fácilmente. -

- Una medida para intentar resolver este problema
ha sido revelada, por ejemplo, en la publicación de patent
te japonesa 1553/72 que revela un método en el cual se
15. añade un carbonato de metal alcalino a la disolución que
contiene el metal pesado (cobalto) extraída del residuo
de las aguas madres de reacción con agua, a una temperatu-
ra no inferior a 170°F (77°C) y, preferentemente, de por
lo menos 195°F (91°C), para precipitar con ello el cobalto
20. como carbonato que tiene mejor filtrabilidad y lavabilidad.
Sin embargo, las partículas precipitadas obtenidas por es-
te método son aún insatisfactorias desde el punto de vista
de la filtrabilidad y de la lavabilidad. Además, dado que
la precipitación del carbonato en este método se realiza
25. a elevada temperatura, el carbonato de metal alcalino se
descompone bruscamente desprendiendo anhídrido carbónico
que forma burbujas insolubles en la disolución. Esto no so

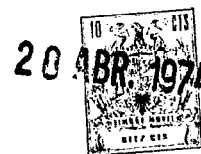


lo conduce a pérdida del carbonato de metal alcalino sino que además origina una dilatación notoria del volumen de la disolución lo que a su vez requiere un depósito de mayor capacidad para formar el precipitado. - - - - -

- 5. Como se ha indicado anteriormente, no se ha descubierto aún un método ventajoso para recuperar un catalizador de metal pesado tal como cobalto o manganeso utilizado en la oxidación en fase líquido de alquilbencenos a fin de producir ácido tereftálico, respecto al residuo de las aguas madres como precipitado carbonato que tenga buena filtrabilidad y lavabilidad, al tiempo que eliminar eficazmente las impurezas orgánicas o las impurezas de metales pesados, tales como cromo, hierro, níquel o cobre, todas las cuales son perjudiciales para la reacción de oxidación.

15. RESUMEN DE LA INVENCION

- Se han realizado investigaciones para establecer un método ventajoso a fin de recuperar un catalizador de metal pesado, tal como cobalto o manganeso, como un precipitado carbonato que tenga buena filtrabilidad y lavabilidad en forma altamente pura, libre de impurezas orgánicas o impurezas de metales pesados. Como resultado de ello, se ha descubierto ahora que pueden recuperarse catalizadores de metales pesados, tales como cobalto y manganeso, como un precipitado carbonato de metal pesado cristalino altamente puro que tenga buena filtrabilidad y lavabilidad a partir del residuo de las aguas madres de reacción de la
- 20.
 - 25.



oxidación en fase líquido, por medio de la agitación del residuo con agua en presencia de un gas que contenga oxígeno y un compuesto de azufre, para formar un extracto acuoso del catalizador libre de las impurezas orgánicas y de las impurezas de metales pesados, y añadiendo el extracto acuoso del catalizador a un carbonato de metal alcalino o amónico o a una disolución acuosa de un carbonato de metal alcalino o amónico a una temperatura del orden de la temperatura ambiente a una temperatura ligeramente elevada para obtener con ello un precipitado cristalino de carbonato de metal pesado. - - - - -

Según ello, es un objetivo de esta invención proporcionar un método para recuperar un catalizador de metal pesado, tal como cobalto o manganeso, como carbonato que tenga buena filtrabilidad y lavabilidad en una forma altamente pura, libre de impurezas orgánicas y de impurezas de metales pesados, tales como hierro, cromo o cobre, a partir de un residuo de las aguas madres de reacción obtenidas en la recuperación de ácido tereftálico y el disolvente procedente del producto de reacción de oxidación que se obtiene por medio de la reacción de oxidación en fase líquido de un alquilbenceno, tal como paraxileno, para producir ácido tereftálico. - - - - -

Otro objetivo de esta invención es proporcionar un método mejorado para recuperar el catalizador de metal pesado como un precipitado carbonato que tenga buena filtrabilidad y lavabilidad, por extracción del catalizador



de metal pesado del residuo de las aguas madres de reacción, utilizando agua como disolvente y mezclando la disolución acuosa resultante que contiene el catalizador de metal pesado extraído con un carbonato de metal alcalino o amónico. - - - - -

5.

Aún otro objetivo de esta invención es proporcionar un método en el cual el residuo de las aguas madres de reacción se extrae con agua, la disolución acuosa resultante que contiene el catalizador extraído de metal pesado se mezcla con un carbonato de metal alcalino o amónico y el precipitado resultante del carbonato de catalizador de metal pesado se recupera en una forma altamente pura a partir de la disolución que contiene el precipitado sin adsorción de impurezas, tales como un metal alcalino, en el precipitado. - - - - -

10.

15.

Estos y otros objetivos de esta invención se harán más evidentes de la descripción detallada siguiente de la invención y de los planos anexos. - - - - -

BREVE DESCRIPCION DE LOS PLANOS

20. La Figura 1 es un esquema que ilustra una realización del método de esta invención. - - - - -

La Figura 2 es una representación gráfica que ilustra la relación entre la temperatura (°C) a la que se forma un precipitado de carbonato de metal pesado y el tiempo (se

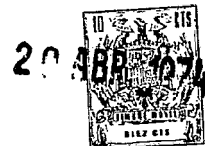


gundos) requerido para filtrar y lavar el precipitado resultante. - - - - -

5. La Figura 3 es una representación gráfica que ilustra la relación entre el tiempo transcurrido (horas) y el contenido (% en peso basado en el cobalto) de sodio en el carbonato de cobalto resultante en el caso de diluir la disolución que contiene el precipitado con una cantidad igual de agua después de la formación del precipitado y cuando no se diluye con agua. En esta figura la curva A se refiere a los resultados sin dilución con agua y la curva B a los resultados con cantidad de agua/cantidad de disolución que contiene el precipitado = 1. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15. La presente invención proporciona un método para recuperar un catalizador de oxidación de metal pesado a partir del residuo de las aguas madres de reacción que contiene el catalizador de oxidación, impurezas orgánicas y una pequeña cantidad de impurezas de metal pesado, obteniéndose el residuo por eliminación del medio de reacción respecto a las aguas madres de reacción que quedan después la recuperación de ácido tereftálico del producto de reacción de oxidación obtenido en el proceso para producir ácido tereftálico sometiendo un alquilbenceno, tal como paraxileno, a una oxidación en fase líquido con oxígeno o un gas que
20. contiene oxígeno, en presencia de un catalizador que contiene



ne metal pesado, utilizando un ácido monocarboxílico alifático inferior como disolvente, el cual método comprende: -

5. (A) agitar el residuo en presencia de un compuesto de azufre utilizando agua como disolvente, al tiempo que se insufla un gas que contiene oxígeno molecular en la disolución o se introduce un gas que contiene oxígeno molecular bajo presión, para extraer con ello el catalizador de oxidación con agua, - - - - -

10. (B) someter la mezcla extraída a una separación de sólido-líquido para separar las impurezas orgánicas sólidas y las impurezas de metal pesado, - - - - -

15. (C) añadir la disolución acuosa resultante que contiene el catalizador de oxidación extraído a un carbonato de metal alcalino o carbonato amónico o una disolución acuosa de un carbonato de metal alcalino o carbonato amónico, al tiempo que se mantiene la temperatura del sistema a 26°-70°C para formar un precipitado de un carbonato del catalizador de metal pesado, y - - - - -

20. (D) someter la disolución que contiene el precipitado a una separación sólido-líquido para recuperar el catalizador de metal pesado como precipitado carbonato. - -

Según el método de esta invención, el residuo de las aguas madres de reacción se extrae con agua a la manera de un disolvente de extracción y, por ello, la mayor



- parte de las impurezas orgánicas presentes en grandes cantidades en el residuo, que son escasamente solubles en agua, se separan como precipitados o flotaciones de la fase líquido extraída. Una parte de las impurezas orgánicas que permanecen disueltas en pequeñas cantidades en los extractos se oxida o se polimeriza con la insuflación de gas que contiene oxígeno molecular en la etapa de extracción y se separa del extracto como precipitados o flotaciones. Además, las impurezas de metales pesados, tales como hierro o cromo, disueltas en el extracto, se oxidan con el gas insuflado que contiene oxígeno molecular y se separan como precipitados óxido. Otras impurezas de metales pesados, tales como plomo, molibdeno, tungsteno, cobre, níquel o cadmio, reaccionan con el compuesto de azufre añadido en la etapa de extracción y se separan como precipitados sulfuro. Así, eliminando los precipitados y las flotaciones liberados de la fase líquido de extracción, utilizando un proceso de separación sólido-líquido, puede obtenerse un extracto que contiene catalizador de metal pesado libre de impurezas de metales pesados y de la mayor parte de las impurezas orgánicas. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

La etapa de extracción para separar las impurezas orgánicas y las impurezas de metales pesados según el método de esta invención tienen las siguientes ventajas respecto a los métodos convencionales revelados en la publicación de la patente japonesa 14339/71 y en la publicación de la patente japonesa 34088/72, por ejemplo, descritas anteriormente: - - - - -

- 25.



En los métodos convencionales, el extracto que resulta de la extracción del residuo de las aguas madres de reacción con agua debe ajustarse a una gama específica de pH por medio de la adición de un álcali a fin de eliminar impurezas de metales pesados, tales como hierro, presentes en el extracto. En cambio, según el método de la presente invención, puede evitarse la etapa, complicada y antieconómica, de ajustar el pH de la disolución de tratamiento en la etapa de extracción dado que las impurezas de metal pesado se precipitan y se eliminan por medio del gas que contiene oxígeno y del compuesto de azufre. Además, en los métodos convencionales descritos anteriormente, el pH del extracto debe aumentarse a cierto valor por adición de un álcali en el momento de separar las impurezas de metales pesados, pero un aumento del pH del extracto origina un aumento de la solubilidad de las impurezas orgánicas en el extracto. Así, en los métodos convencionales, deben separarse primero las impurezas orgánicas insolubles, utilizando un proceso de separación de sólido-líquido, respecto al extracto del residuo de las aguas madres antes del ajuste del pH del extracto, a fin de evitar que las impurezas orgánicas se disuelvan en grandes cantidades en el extracto. En cambio, según el método de esta invención, no es necesario ajustar el pH del extracto en la etapa de separación de las impurezas de metal pesado como precipitados y, por ello, no tiene lugar el fenómeno indeseable del aumento de la cantidad de las impurezas orgánicas disueltas como resultado de un aumento del pH del extracto. Por esta



razón, no se requiere, según la presente invención, la etapa de eliminar las impurezas orgánicas insolubles en agua antes de eliminar las impurezas de metal pesado del extracto del residuo de las aguas madres y las impurezas orgánicas y las impurezas de metal o metales pesados pueden eliminarse simultáneamente en una sola etapa (El pH del residuo es usualmente de unos 2,5 a 3,5, aunque resulta algo afectado por la cantidad de álcali que permanece en la unidad de reacción para preparar ácido tereftálico. En la

5. unidad de reacción de oxidación, el lavado con una solución acuosa de hidróxido sódico, por ejemplo, se realiza a fin de eliminar los cristales de ácido tereftálico que se adhieren a las superficies de la unidad de reacción por oxidación o a la superficie filtrante de un separador

10. centrífugo para recuperar el ácido tereftálico del producto de reacción o para impedir la obstrucción de las tuberías que transportan la suspensión, y el álcali sigue permaneciendo frecuentemente). - - - - -

El extracto que contiene catalizador de metal pesado obtenido por el tratamiento del residuo de las aguas madres con agua en presencia de un gas que contiene oxígeno molecular y un compuesto de azufre para separar las impurezas orgánicas y las impurezas de metales pesados se somete luego a la etapa de eliminar completamente las impurezas orgánicas disueltas en muy pequeñas cantidades del

20. extracto y de recuperar el catalizador de metal pesado como precipitado carbonato altamente puro. - - - - -

25.



El extracto que contiene el catalizador de metal pesado es una disolución acuosa ácida y, a fin de formar un precipitado de un carbonato del catalizador de metal pesado disuelto en esta disolución, debe añadirse un agente precipitante, tal como un carbonato de metal alcalino o un carbonato amónico, a la disolución para ajustar el pH de la disolución a por lo menos unos 7. A fin de formar un precipitado de las partículas cristalinas que tengan un gran tamaño de partículas y que tengan buena filtrabilidad y lavabilidad, los entendidos en la técnica han considerado preferible emplear un proceso en el cual se añade un precipitante a una disolución ácida y se aumenta gradualmente la alcalinidad de la disolución en que tiene lugar la precipitación (véase, por ejemplo, HANDBOOK OF INORGANIC CHEMISTRY, página 514, publicación en japonés, 8 agosto 1965, de Gihodo, Tokyo), específicamente, para aumentar el pH de la disolución acuosa ácida que contiene el catalizador extraído a un valor predeterminado, al tiempo que se añade un carbonato de metal alcalino o un carbonato amónico, por lo que se forma un precipitado del carbonato de metal pesado. Sin embargo, según el procedimiento de la presente invención de añadir el extracto ácido que contiene catalizador de metal pesado a un carbonato de metal alcalino o carbonato amónico o una disolución acuosa de carbonato de metal alcalino o de carbonato amónico (lo que es contrario al método convencional acabado de describir), puede obtenerse el resultado inesperado de la formación de un precipitado de carbonato cristalino de metal pesado que tiene una mejor filtrabilidad y una mejor lava



bilidad y tamaños de partícula mayores que en los métodos convencionales. - - - - -

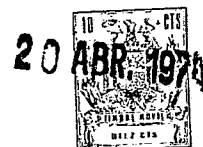
5. Se ha hallado además que la forma del precipitado del carbonato de metal pesado es afectada por la temperatura de tratamiento para formar el precipitado. Así, se ha hallado que no es necesario calentar el extracto a una alta temperatura como se requiere en la publicación de la patente japonesa 1553/72 anteriormente citada sino que, por formación del precipitado a una temperatura de 26°C a

10. 70°C, el precipitado obtenido tiene una filtrabilidad superior. Según ello, dado que la formación del precipitado se realiza a una temperatura relativamente baja, no tiene lugar el desprendimiento de anhídrido carbónico y no existe pérdida del carbonato de metal alcalino o del carbonato amónico. Además, no tiene lugar espumación y, por ello, no es necesario aumentar la capacidad del depósito de formación del precipitado. - - - - -

15.

20. La operación de la formación de un precipitado del carbonato del catalizador de metal pesado a partir de una disolución acuosa que contiene el catalizador extraído se realizó sobre la base de los nuevos hallazgos anteriores. Por medio del recurso de añadir el extracto a un precipitante, contrario a los métodos convencionales, y de mantener la temperatura de tratamiento dentro de una gama específica, desde la ambiente a una temperatura ligeramente

25. elevada, el catalizador de metal pesado puede recuperarse como precipitado de partículas cristalinas que tienen un



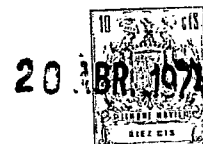
gran diámetro de partícula y que tienen una superior filtrabilidad y lavabilidad. - - - - -

Por medio del método de recuperación de esta invención, descrito anteriormente, el catalizador de metal pesado, tal como cobalto o manganeso, se recupera como precipitado carbonato substancialmente libre de impurezas nocivas y que tiene buena filtrabilidad y lavabilidad. En el momento en que se forma el precipitado del carbonato de cobalto o manganeso, etc., las impurezas no son adsorbidas sobre el precipitado. Sin embargo, cuando se deja que el precipitado de carbonato de metal pesado repose en la disolución de carbonato de metal alcalino o de carbonato amónico, las impurezas, tales como el metal alcalino contenido en la disolución de carbonato de metal alcalino o de carbonato amónico, son gradualmente adsorbidas sobre el precipitado. Este fenómeno, denominado fenómeno de post precipitación, provoca una disminución de la pureza del precipitado. Especialmente, la absorción de metal alcalino afecta a la reacción de oxidación y por ello debe evitarse en la medida de lo posible. Por ello, a fin de obtener el catalizador recuperado con la pureza deseada es deseable separar y recuperar el precipitado de la disolución de carbonato de metal alcalino o amónico inmediatamente después de la formación del precipitado. Sin embargo, es a veces necesario hacer que la disolución que contiene precipitado repose sin tratamientos durante períodos prolongados de tiempo a fin de formar completamente el precipitado y au-

20 ABR. 1974

- mentar la velocidad de recuperación y, en la operación comercial, es frecuentemente difícil una separación temprana del precipitado respecto a la disolución que contiene el precipitado. Por ello, se ha estudiado la prevención de la posibilidad de adsorción de impurezas en el precipitado resultante, debida por ejemplo, al fenómeno de postprecipitación y se ha hallado que diluyendo la disolución que contiene precipitado con una cantidad adecuada de agua nueva, después de la formación del precipitado, puede inhibirse la adsorción de las impurezas incluso cuando el precipitado se deja reposar en la disolución durante un largo tiempo y que el precipitado en la forma altamente pura puede recuperarse de la disolución diluida, por ejemplo por filtración. Según ello, por medio del método de esta invención en el que la disolución que contiene precipitado de carbonato se diluye con agua antes de la separación sólido-líquido del precipitado respecto a la disolución. Las impurezas nocivas, tales como metales alcalinos, no son adsorbidas sobre el precipitado del carbonato del catalizador de metal pesado formado en la disolución de carbonato de metal alcalino o de carbonato amónico y cuando el precipitado se deja permanecer en la disolución durante períodos prolongados de tiempo hasta la separación con respecto a la disolución. Así, el precipitado puede recuperarse como precipitado altamente puro y ello es muy ventajoso en la operación comercial. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

El residuo de las aguas madres a las que se apli-



ca el método de esta invención es un residuo del tipo al-
quitrán o sólido que se obtiene separando y recuperando
ácido tereftálico de una mezcla de reacción de oxidación
que resulta de la oxidación en fase líquida de un alquil
5. benceno, tal como paraxileno, con un gas que contiene
oxígeno molecular en un ácido monocarboxílico alifático
inferior, tal como ácido acético, como disolvente, en pre
sencia de un catalizador que comprende un metal pesado,
tal como cobalto o manganeso, o un halógeno, tal como bro
10. mo, además del metal pesado, y eliminando entonces el di-
solvente de reacción de las aguas madres resultantes, por
ejemplo por destilación. Por ello, todos los residuos de
las aguas madres de reacción obtenidas por medio de un mé
15. todo para preparar ácido tereftálico por la oxidación en
fase líquido de alquilbencenos utilizando tal catalizador
de metal pesado o un catalizador de metal pesado-halógeno
y un iniciador, tal como un aldehído o cetona, pueden uti
lizarse en la presente invención con independencia de las
condiciones de reacción para obtener ácido tereftálico se
20. gún el modo de reacción de oxidación. El residuo así obte
nido contiene los alquilbencenos no reaccionados, impure-
zas orgánicas, tales como intermedios de reacción (por
ejemplo 4-carboxibenzaldehído o ácido paratoluoico), o
subproductos no identificados y muy pequeñas cantidades de
25. impurezas de metales pesados, tales como hierro, cromo,
molibdeno, tungsteno, plomo, níquel y cobre, que resultan
de la corrosión de los materiales del aparato de reacción,
además del catalizador de metal pesado y eventualmente del



halógeno. Tratando el residuo por medio del método de esta invención, el catalizador de metal pesado puede recuperarse como un carbonato altamente puro libre de impurezas nocivas y que tiene buena filtrabilidad y lavabilidad a un régimen de recuperación de por lo menos un 95%. - - - - -

Una realización del método de esta invención será descrito en detalle con referencia a la Figura 1. - - - -

El residuo concentrado obtenido por separación de ácido tereftálico respecto al producto de reacción de oxidación extraído del reactor de oxidación y recuperando entonces el disolvente de reacción de las aguas madres, por ejemplo, por destilación, se alimenta desde un tubo 1 a un depósito 2 de extracción provisto de un agitador y, si se desea, un dispositivo de calentamiento. Se alimenta agua, como disolvente de extracción, desde un tubo 4 y se alimenta un compuesto de azufre, tal como sulfuro sódico, desde un tubo 5. Desde un tubo 6, se introduce un gas que contiene oxígeno molecular en el depósito de extracción y la mezcla se agita durante un período predeterminado de tiempo a una temperatura predeterminada. En esta realización, el tratamiento de extracción se realiza en un solo depósito pero, si se desea, pueden utilizarse dos depósitos, un depósito para mezclar el residuo con agua y el otro depósito para tratar la mezcla del residuo y del agua con el gas que contiene oxígeno molecular y el compuesto de azufre. -

La mezcla extraída después del tratamiento de agi



tación se enfría entonces a una temperatura predeterminada en el depósito 2 ó después de ser transferida a un depósito 3 de cristalización. La mezcla extraída se alimenta a un dispositivo 8 de separación de sólido-líquido a través de un tubo 7 y la fase líquido extraída así separada se recupera a través de un tubo 9. El residuo separado, por otra parte, se extrae por un tubo 10 y se envía a una etapa de tratamiento para utilizar las sustancias orgánicas, tales como los intermedios de reacción. El extracto que contiene el catalizador extraído se envía a un depósito 11 de precipitación por el tubo 9. El depósito de precipitación contiene una cantidad predeterminada de un carbonato de metal alcalino o un carbonato amónico o una disolución acuosa de un carbonato de metal alcalino o un carbonato amónico alimentada a partir de un depósito 12. El extracto, que contiene el catalizador extraído, se mezcla con el carbonato de metal alcalino o amónico en el depósito de precipitación a una temperatura predeterminada, al tiempo que se agita la mezcla con un agitador dispuesto en el depósito de precipitación. Así, se forma un precipitado de un carbonato del catalizador de metal pesado. El contenido del depósito 11 se envía entonces a un separador 14 de sólido-líquido por medio de un tubo 13 para una separación de sólido-líquido. La fase líquido con álcali disuelto se descarga por un tubo 15. El precipitado del carbonato del catalizador de metal pesado que permanece en el separador se lava cuidadosamente con agua introducida desde un tubo 16 para eliminar completamente los ma



teriales solubles en agua, después de lo cual el catalizador de metal pesado se recupera por un tubo 17 como carbonato de alta pureza que tiene buena filtrabilidad y lavabilidad. - - - - -

- 5. A fin de utilizar de nuevo el carbonato del catalizador de metal pesado así recuperado como catalizador de reacción de oxidación, el carbonato se envía a un receptáculo 18 desde el tubo 17 y se disuelve en un disolvente de ácido carboxílico alifático inferior y/o ácido bromhídrico
- 10. enviado por un tubo 19, para preparar una disolución de catalizador que luego se extrae por un tubo 20 y se recicla como catalizador. - - - - -

- 15. La operación de esta invención, descrita anteriormente, puede realizarse ya sea de forma continua o intermitente. - - - - -

Las condiciones de trabajo que se utilizan adecuadamente en el método de esta invención se describen con mayor detalle a continuación. - - - - -

- 20. La cantidad de agua, añadida al depósito de extracción como disolvente para extraer el catalizador de oxidación presente en el residuo de las aguas madres de reacción, es la cantidad requerida para extraer el catalizador de oxidación contenido en el residuo. Si la cantidad de agua es demasiado grande, quedan también disueltas otras sustancias no deseadas, además del catalizador de oxidación y las
- 25.



- impurezas son arrastradas con el catalizador recuperado. Además, el rendimiento de la operación se reduce como resultado de un aumento de la cantidad de la mezcla tratada. Si la cantidad de agua es menor que la cantidad requerida,
5. el régimen de recuperación del catalizador se reduce y el residuo no tiene suficiente fluencia, lo que a su vez hace difícil la operación de extracción. De manera general, la cantidad de agua es de unas 0,5 a 6 veces, preferentemente 1 a 3 veces, el peso del residuo. - - - - -
10. Se utiliza por lo menos un compuesto de azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, sulfuro sódico, hidrosulfuro sódico, hidrosulfuro potásico e hidrosulfuro amónico, a fin de separar las pequeñas cantidades de impurezas de metales pesados, tales como plomo, molibdeno, cobre o níquel,
15. mezcladas con el residuo de las aguas madres como resultado de la corrosión del aparato de reacción. La cantidad del compuesto de azufre añadida es la cantidad requerida para precipitar las cantidades en trazas de las impurezas de metales pesados, tales como plomo, molibdeno,
20. cobre o níquel, en forma de sus sulfuros. Si el compuesto de azufre se añade en una cantidad mayor que la necesaria, el catalizador de metal pesado precipita también como sulfuro junto con las impurezas de metal pesado y ello provoca una disminución del régimen de recuperación del metal
25. catalizador. Por ejemplo, cuando se utiliza cobalto como catalizador de metal pesado y la cantidad del compuesto de azufre añadida es 1% en peso, calculada como azufre, basa-



do en el peso total del cobalto en la disolución de tratamiento, la pérdida del cobalto es de 1,5%. Cuando el compuesto de azufre se añade en una cantidad de 0,3% en peso de la cantidad total de cobalto, la pérdida del cobalto es de 0,5%. Así, con esta cantidad de compuesto de azufre puede lograrse suficientemente el efecto de la presente invención. Según ello, la cantidad del compuesto de azufre adecuada añadida no es más del 1% y preferentemente no más del 0,7% y, más preferentemente, no más del 0,3% en peso, calculado como azufre y basado en el peso del metal catalizador. Cuando el compuesto de azufre se añade a la mezcla a extraer, se prefiere añadir el compuesto de azufre después de diluir el compuesto de azufre con un medio inerte, tal como aire o agua, a fin de dispersarlo uniformemente lo más rápidamente posible en la mezcla de tratamiento. Por ejemplo, puede diluirse sulfuro de hidrógeno con aire o agua y los otros compuestos de azufre con agua. - - - -

Más ventajosamente, se utiliza aire como gas que contiene oxígeno molecular a insuflar en la mezcla del residuo de las aguas madres y agua. La cantidad del gas que contiene oxígeno molecular puede ser mayor que la cantidad de oxígeno adsorbida en la mezcla de tratamiento y puede tener un volumen tal que se detecte un rebose de gas en exceso que contiene oxígeno al tiempo que se agita cuidadosamente el sistema de extracción. - - - - -

Cuanto más alta es la presión de operación o trabajo, esto es, la presión parcial de oxígeno, menor es el



tiempo requerido para eliminar las impurezas según esta in
vención. Sin embargo, difícilmente se observan diferencias
en el efecto de eliminación de las impurezas con los cam-
bios de la presión parcial de oxígeno. En vista de la re-
sistencia a la presión en el receptáculo, una gama prefe-
rida de presión de trabajo es desde aproximadamente la pre-
sión atmosférica normal a 10 kg/cm². - - - - -

La temperatura de extracción es preferentemente
desde aproximadamente la ambiente (por ejemplo, 20-30°C) .
a 100°C, según el régimen de recuperación del catalizador
y la facilidad de la operación. No se observa un aumento
apreciable del régimen de recuperación del catalizador ni
de la pureza del catalizador recuperado cuando la tempera-
tura se halla fuera de la gama anteriormente especificada.

El tiempo de tratamiento para la extracción di-
fiere según la presión parcial del oxígeno y las propieda-
des del residuo de las aguas madres pero, usualmente, un
tiempo de tratamiento adecuado es de por lo menos 20 minu-
tos hasta unas 3 horas. - - - - -

El extracto obtenido en el anterior tratamiento
se somete a la separación sólido-líquido utilizando un se-
parador convencional tal como un dispositivo de filtrado.
La temperatura para la separación sólido-líquido debe ser
lo más baja posible a fin de evitar que el extracto quede
contaminado con impurezas y, preferentemente, no es supe-
rior a unos 50°C, por ejemplo de unos 0°C a unos 50°C. El



residuo de extracción separado se lava con agua a fin de aumentar el régimen de recuperación del catalizador y el líquido de lavado puede utilizarse de la forma más eficaz como disolvente para el siguiente ciclo de extracción. - -

5. La disolución que contiene el catalizador extraído que está libre de las impurezas de metales pesados y de la mayor parte de las impurezas orgánicas contiene usualmente de unos 0,1 a 10% en peso (como metal) de catalizador de metal pesado, tal como cobalto o manganeso. A fin de recuperar el catalizador de metal pesado como un carbonato altamente puro, el extracto se añade a un carbonato de metal alcalino o amónico o a una disolución acuosa de carbonato de metales alcalinos o amónicos. Son ejemplos de carbonatos de metales alcalinos o amónicos que pueden utilizarse el carbonato sódico, el bicarbonato sódico, el carbonato potásico, el bicarbonato potásico y el carbonato amónico. El uso de carbonato sódico es económicamente ventajoso y por lo tanto se prefiere. El compuesto carbonato puede utilizarse en forma de sólido o de una disolución acuosa. Preferentemente, se utiliza una disolución acuosa de unos 10 a 30% en peso. El compuesto carbonato debe añadirse en una cantidad suficiente para aumentar el pH del extracto por lo menos hasta cierto valor. Cuando se utiliza carbonato sódico o carbonato potásico, la cantidad debe ajustarse de modo que el pH del extracto se haga de por lo menos unos 8,5 y preferentemente 9,0 a 10,0. Cuando se utiliza bicarbonato potásico, bicarbonato sódico o carbonato

20 ABR 1974



- amónico, la cantidad debe ajustarse de modo que el pH del extracto se haga de por lo menos de unos 7,5 y preferentemente de 8,0 a 9,0. Ajustando el pH del extracto como se ha especificado anteriormente, se disuelven completamente las restantes impurezas orgánicas del extracto y el catalizador de metal pesado se separa como precipitado de carbonato de alta pureza. Así, las cantidades en trazas de las impurezas orgánicas, que no pueden eliminarse completamente en la etapa anterior de extracción pueden separarse sin coprecipitación con el carbonato de metal catalizador. Si la cantidad del carbonato de metal alcalino o del carbonato amónico es insuficiente y el pH del extracto no alcanza el valor deseado, las impurezas orgánicas contaminan el precipitado del carbonato del catalizador de metal pesado. No es claro por qué sucede así pero, si bien no se desea hallarse limitado a ello, se presume que el metal pesado del catalizador se separa en forma de una sal compleja de las impurezas orgánicas, además de separarse como carbonato de metal pesado del catalizador. Cuanto más alto es el pH del extracto más alta es la pureza del carbonato del metal pesado del catalizador pero, por otra parte, la cantidad del carbonato de metal alcalino o del carbonato amónico que debe utilizarse aumenta hasta hacerse desventajosa económicamente. La cantidad de carbonato de metal alcalino o amónico viene por ello determinada por la consideración de estos factores. - - - - -

Cuando el precipitado del carbonato del catalizador de metal pesado se forma por adición del extracto de



5. catalizador al carbonato de metal alcalino o al carbonato amónico, la temperatura de la disolución durante la formación del precipitado afecta también la filtrabilidad y la lavabilidad del precipitado resultante. Por ello, es necesario ajustar la temperatura a unos 26-70°C. Si la temperatura es inferior de unos 26°C o superior a unos 70°C no puede obtenerse un precipitado de buena filtrabilidad. -

10. La Figura 2 ilustra la relación entre la temperatura a la que se forma el precipitado del carbonato de catalizador de metal pesado y el tiempo requerido para separar el precipitado de la disolución que contiene el precipitado por filtración y para lavar el precipitado con agua en el filtro. Como resulta claro de esta representación gráfica, la temperatura para la formación del precipitado debe mantenerse dentro de la gama de unos 26 a 70°C y, preferentemente, de 30 a 50°C. - - - - -

20. El régimen de formación del precipitado, esto es el régimen de adición del extracto, no afecta en tal alto grado la filtrabilidad del precipitado resultante, pero el tiempo requerido para añadir el extracto hasta que el pH de la disolución que contiene el precipitado alcanza el valor deseado es adecuadamente de unos 10 a 120 minutos. Ni cuando el tiempo es mayor del límite superior indicado se observa una apreciable mejora de la filtrabilidad del precipitado. Se prefiere que la formación del precipitado se realice por agitación de la disolución que contiene el precipitado, utilizando un agitador. - - - - -

25.



La disolución que contiene el precipitado y que contiene el precipitado resultante que tiene buena filtra bilidad se envía entonces a una etapa de separación de só lido-líquido a fin de separar y recuperar el precipitado

5. carbonato. La disolución que contiene el precipitado puede alimentarse directamente a un dispositivo de filtro o a un separador centrífugo, etc., pero si la disolución que contiene el precipitado se diluye con una cantidad adecua da de agua y entonces se somete a una etapa de separación

10. líquido-sólido, el precipitado carbonato en la disolución que contiene el precipitado puede recuperarse sin adsor- ción de impurezas, tales como el metal alcalino, debido al fenómeno de postprecipitación. Así, se prefiere la dilu- ción de la disolución que contiene el precipitado antes de

15. la separación sólido-líquido. La dilución de la disolución que contiene el precipitado con agua es especialmente efi- caz cuando la disolución que contiene el precipitado se de ja reposar durante períodos prolongados de tiempo antes de someterla a una separación sólido-líquido, después de la

20. formación del precipitado. Es deseable utilizar la mayor cantidad posible de agua de dilución debido a que puede re ducirse más la adsorción de las impurezas. Sin embargo, si la cantidad de agua añadida es demasiado grande, disminuye la concentración del precipitado carbonato en la disolu- ción y se hace necesario aumentar el área de filtración pa ra filtrar una cantidad fija del precipitado carbonato. Se gún ello, una cantidad adecuada del agua de dilución es de por lo menos unas 0,5 veces y, preferentemente, de 0,5 a

25.



2,0 veces, el peso total de la disolución que contiene el precipitado. - - - - -

La Figura 3 ilustra la relación entre la cantidad de sodio adsorbido en el carbonato de cobalto recuperado, después del paso de cierto período de tiempo, y el tiempo durante el cual se deja reposar la disolución que contiene el precipitado, para permitir que la disolución que contiene el precipitado repose sin dilución de la disolución que contiene el precipitado con agua después de la formación del precipitado y para permitir que la disolución repose después de dilución de la disolución que contiene el precipitado con un peso igual de agua. Puede verse de la Figura 3 que cuando la disolución que contiene el precipitado se diluye con agua después de la formación del precipitado, difícilmente tiene lugar adsorción alguna de impurezas ni cuando la disolución que contiene el precipitado se deja reposar durante largos períodos de tiempo. -

La disolución que contiene el precipitado de carbonato se envía a un dispositivo filtrante o a un separador centrífugo, ya sea como a tal o después de dilución con agua, como se ha descrito anteriormente, y se somete a una separación sólido-líquido. El precipitado separado se lava con agua en el dispositivo de filtro o en el separador centrífugo, a fin de eliminar las impurezas solubles en agua, tales como carbonato de metal alcalino o carbonato amónico, que se adhieren al precipitado de carbonato. La cantidad de agua utilizada para el lavado es ventajosamente



de por lo menos 10 veces y, preferentemente, de 20 a 50 veces el peso del precipitado de carbonato del catalizador de metal pesado. - - - - -

5. Según el método de esta invención, descrito anteriormente en detalle, el catalizador de oxidación de metal pesado, tal como cobalto o manganeso, puede recuperarse a un régimen tan alto como más de un 95% como precipitado carbonato que tiene alta pureza y buena filtrabilidad y lavabilidad a partir del residuo obtenido en la separación del ácido tereftálico y el disolvente del producto de reacción de oxidación en fase líquido de alquilbencenos.

10. Además, el catalizador de metal pesado recuperado no está contaminado con impurezas orgánicas, impurezas de metales pesados, tales como hierro, cromo, plomo, molibdeno, tungsteno, cobre o níquel, presentes en el residuo como resultado de la corrosión del equipo y otras impurezas tales como metales alcalinos que son perjudiciales para la reacción de oxidación utilizada en la producción de ácido tereftálico. - - - - -

15.

20. El carbonato altamente puro resultante del catalizador de metal pesado se disuelve en un ácido carboxílico alifático inferior, tal como ácido acético, como disolvente de reacción y, si se desea, se añade además un compuesto de bromo para ajustar la composición del catalizador a la concentración deseada. Entonces puede reciclarse el catalizador hacia la reacción de oxidación en fase líquido.-

25.



Los siguientes Ejemplos ilustran la presente invención con mayor detalle. A menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones y similares lo son en peso. - - - - -

5.

EJEMPLO 1

Se oxidó p-xileno con aire en fase líquido en presencia de ácido acético como disolvente, utilizando bromuro de cobalto y acetato de manganeso (5,0% en peso de manganeso metálico basado en el cobalto metálico) como catalizador. El ácido tereftálico resultante se separó del producto de reacción y las aguas madres de reacción se destilaron para recuperar el ácido acético. El residuo de destilación contenía los catalizadores de metal pesado y las impurezas de metal pesado en las cantidades indicadas en la siguiente tabla: - - - - -

15.

	Metal pesado						
	<u>Co</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Pb</u>	<u>Cu</u>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Contenido	5,0	0,21	0,34	0,08	6,1	4,4	13,0

Un depósito de reacción provisto de un agitador y de un dispositivo de calentamiento se cargó con 700 partes del residuo resultante y 1000 partes de agua y la mezcla se calentó a 70°C. Entonces se cargaron en el depósito 30 partes de una disolución acuosa al 0,5% de hidrosulfuro sódico y se introdujo aire en la mezcla a una presión de 1,5 kg/cm². La mezcla se agitó entonces durante una hora. Duran

20.



te este tiempo, se descargó aire a un régimen de 18 litros N/min por 100 kg del contenido que se trataba. El contenido se extrajo entonces y se envió a un depósito de cristalización y se enfrió a 30°C, a lo que siguió el someterlo a una separación sólido-líquido, utilizando un separador centrífugo para obtener 900 partes del extracto y 800 partes del residuo de filtración. El residuo de filtración se lavó con 800 partes de agua y el líquido de lavado se combinó con el extracto para obtener 1700 partes del extracto de catalizador. Se añadieron gradualmente 500 partes del extracto de catalizador a 400 partes de una disolución acuosa al 15% de carbonato sódico colocada en un depósito, durante el tiempo de una hora aproximadamente, mientras se mantenía la temperatura de la disolución a 30°C, para formar con ello un precipitado de carbonato de cobalto y de carbonato de manganeso. La disolución que contenía el precipitado tenía un pH de 9,1. Después de reposar durante unas 4 horas, se filtraron 900 partes de la disolución que contenía el precipitado bajo una presión reducida a 400 mmHg utilizando un embudo Buchner que tenía un diámetro de 23 cm (área de filtración 415 cm²) y se lavó entonces con 900 partes de agua a fin de eliminar las aguas madres de precipitación que se adherían al precipitado. Se obtuvieron 62 partes de una torta. La torta contenía los metales pesados en las cantidades indicadas en la siguiente tabla. Del resultado obtenido se halló que el régimen de recuperación de cobalto del residuo era de 97%. - - - - -

20 ABR. 1974

	<u>Metales pesados</u>						
	<u>Co</u> (%)	<u>Mn</u> (%)	<u>Fe</u> (%)	<u>Cr</u> (%)	<u>Mo</u> (ppm)	<u>Pb</u> (ppm)	<u>Cu</u> (ppm)
Contenido	16,1	0,66	0,02	0,002	menos de 3	menos de 3	menos de 3

5. El tiempo requerido para filtrar el precipitado de la disolución que contenía el precipitado y para lavar el precipitado y la cantidad (porcentaje en peso basado en el cobalto metálico) del sodio que permanecía en la torta recuperada se indica en la Tabla 1. - - - - -

EJEMPLO 2

10. Se repitió el Ejemplo 1 excepto que la temperatura del líquido en el momento de la formación del precipitado por adición del extracto de catalizador a la disolución acuosa de carbonato sódico se reguló a 50°C. El tiempo requerido para la filtración y el lavado del precipitado y la cantidad del sodio restante se indican en la Tabla 1. -

EJEMPLO 3

15. Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se reguló a 70°C la temperatura del líquido en el momento de formación del precipitado, por adición del extracto de catalizador a la disolución acuosa de carbonato sódico. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1. - - - - -

EJEMPLO 4

20. Se repitió el Ejemplo 1 excepto que el precipita-



do resultante de la filtración por aspiración de la disolu-
ción que contenía el precipitado se lavó con 1800 partes
de agua. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla
1. - - - - -

5.

EJEMPLO 5

Se añadieron 500 partes del extracto de cataliza-
dor obtenido, utilizando el mismo método que en el Ejem-
plo 1, a 400 partes de una disolución acuosa al 15% en pe-
so de carbonato sódico. Se diluyeron 900 partes de la di-
solución resultante, que contenía el precipitado, con 450
partes (0,5 veces el peso de la disolución que contenía
el precipitado) de agua y se dejaron reposar durante 4 ho-
ras. Entonces se filtró bajo presión reducida y el preci-
pitado se lavó con 450 partes de agua para formar una tor-
ta. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1. La
cantidad del sodio residual se redujo notoriamente debido
a que la disolución que contenía el precipitado se dilu-
yó con agua antes de la filtración. - - - - -

10.

15.

EJEMPLO 6

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que 900 partes
de la disolución que contenía el precipitado se diluyeron
con 900 partes de agua. Los resultados obtenidos se indi-
can en la Tabla 1. - - - - -

20.





Tabla 1

Ejemplo	Temperatura para la formación del precipitado (%)	Cantidad de agua para diluir la disolución que contiene el precipitado (agua/disolución)	Cantidad de agua de lavado (partes)	Tiempo requerido para la filtración y el lavado (segundos)	Cantidad de sodio que permanece en la torta (% peso/Co)
1	30	0	900	25	4,0
2	50	0	900	40	4,1
3	70	0	900	70	4,5
4	30	0	1800	40	3,5
5	30	0,5	450	25	0,5
6	30	1,0	450	30	0,2



EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que en la formación del precipitado por mezcla del extracto de catalizador con carbonato sódico se añadieron 400 partes de la disolución acuosa al 15% en peso del carbonato sódico a 500 partes del extracto de catalizador, contrariamente al proceso del Ejemplo 1. El tiempo requerido para filtrar la disolución que contenía el precipitado y para lavar el precipitado fue de 400 segundos. Esto significa que el precipitado tenía una filtrabilidad y una lavabilidad mucho peores que el precipitado obtenido en el Ejemplo 1. -

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que en la formación del precipitado por mezcla del extracto de catalizador con la disolución acuosa de carbonato sódico se añadieron 400 partes de la disolución acuosa al 15% en peso de carbonato sódico a 500 partes del extracto de catalizador, contrariamente al método del Ejemplo 1 y, durante este tiempo, la temperatura del líquido se mantuvo a 90°C. El tiempo requerido para filtrar la disolución que contenía el precipitado y para lavar el precipitado fue de 200 segundos. Esto significa que el precipitado obtenido tenía poca filtrabilidad y poca lavabilidad. - - - - -

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que la temperatu-



ra del líquido en el momento de formar el precipitado por adición del extracto de catalizador a la disolución acuosa de carbonato sódico se mantuvo a 20°C. El tiempo requerido para filtrar la disolución que contenía el precipitado y para lavar el precipitado fue de 350 segundos. El precipitado tenía poca filtrabilidad y poca lavabilidad debido a que la temperatura del líquido quedaba fuera de la gama específica de la presente invención. - - - - -

EJEMPLO COMPARATIVO 4

10. Se repitió el Ejemplo 1 excepto que la temperatura del líquido en el momento de formar el precipitado por adición del extracto de catalizador a la disolución acuosa de carbonato sódico se mantuvo a 90°C (que queda fuera de la gama especificada en la presente invención). El tiempo requerido para filtrar la disolución que contenía el precipitado y para lavar el precipitado, fue de 210 segundos. Esto significa que el precipitado resultante tenía mala filtrabilidad y mala lavabilidad. - - - - -

20. Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para los entendidos en la técnica que pueden realizarse varios cambios y modificaciones sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

N O T A

25. Se declaran de novedad y propiedad para España,



sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Método para recuperar un catalizador de oxidación a base de metales pesados, a partir del residuo de las aguas madres de reacción que contiene el catalizador de oxidación a base de metales pesados, impurezas orgánicas y una pequeña cantidad de impurezas de metales pesados, obteniéndose dicho residuo por eliminación de un disolvente a partir de las aguas madres de reacción que quedan después de la recuperación del ácido tereftálico del producto de reacción de oxidación obtenido en el proceso para producir ácido tereftálico sometiendo un alquilbenceno a una oxidación en fase líquido con oxígeno o un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador que contiene los metales pesados utilizando un ácido monocarboxílico alifático inferior como disolvente, caracterizado porque comprende: - - - - -

(A) agitar una dispersión acuosa de dicho residuo en presencia de un compuesto de azufre al tiempo que se hace entrar en contacto un gas que contiene oxígeno molecular con dicha dispersión, para extraer con ello dicho catalizador de oxidación a base de metales pesados en dicha fase acuosa, - - - - -

(B) someter dicha dispersión acuosa a una separación de sólido-líquido para separar las impurezas orgánicas

20 ABR 1974

cas sólidas y las impurezas de metales pesados y obtener una disolución acuosa que contiene el catalizador de oxidación, - - - - -

5. (C) añadir la disolución acuosa que contiene el catalizador de oxidación a un carbonato de metal alcalino o amónico o a una disolución acuosa de un carbonato de metal alcalino o amónico al tiempo que se mantiene la temperatura del sistema a unos 26-70°C, para formar una disolución que contiene un precipitado de un carbonato del catalizador a base de metales pesados, y - - - - -

15. (D) someter la disolución que contiene el precipitado del carbonato del catalizador a base de metales pesados a una separación sólido-líquido para recuperar el catalizador a base de metales pesados como un precipitado carbonato. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal pesado componente del catalizador es cobalto. - - - - -

20. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los metales pesados componentes del catalizador son cobalto y manganeso. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende cobalto, manganeso y bromo como componentes del catalizador. - - - - -



5. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de azufre es por lo menos un miembro elegido del grupos compuesto por sulfuro de hidrógeno, sulfuro sódico, hidrosulfuro sódico, hidrosulfuro potásico e hidrosulfuro amónico. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del compuesto de azufre no es superior a unos 1,0% en peso calculado como azufre y basado en el peso del componente de metal pesado del catalizador. -

10. 7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del compuesto de azufre no es superior a unos 0,3% en peso calculado como azufre y basado en el peso del componente de metal pesado del catalizador. -

15. 8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de azufre comprende sulfuro de hidrógeno diluido con aire o agua y los otros compuestos de azufre diluidos con agua. - - - - -

9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas que contiene oxígeno molecular es aire.

20. 10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de agua de dicha dispersión acuosa oscila entre unas 0,5 a 6 veces el peso del residuo de las aguas madres. - - - - -

11.- Método según la reivindicación 1, caracteri-



ne el precipitado se ajusta a por lo menos unos 7,5. - - -

5. 17.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque en la etapa (C) dicho carbonato de metal alcalino o amónico es bicarbonato sódico, bicarbonato potásico o carbonato amónico y el pH de dicha disolución que contiene el precipitado se ajusta a 8,0-9,0. - - - - -

10. 18.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (C) la temperatura de la disolución que contiene el precipitado en el momento de formar el precipitado se mantiene a unos 30-50°C. - - - - -

15. 19.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye diluir la disolución que contiene el precipitado obtenida en la etapa (C) con agua antes de someter dicha disolución a dicha separación de sólido-líquido. - - - - -

20. 20.- Método según la reivindicación 19, caracterizado porque la cantidad de dicha agua de dilución es de por lo menos unas 0,5 veces el peso total de dicha disolución que contiene el precipitado. - - - - -

20. 21.- Método según la reivindicación 19, caracterizado porque la cantidad de dicha agua de dilución es de unas 0,5 a 2,0 veces el peso total de dicha disolución que contiene el precipitado. - - - - -

22.- "METODO PARA RECUPERAR UN CATALIZADOR DE OXI

20 ABR. 1974

DACION A BASE DE METALES PESADOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cinco hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

5.

MADRID, 20 ABRIL 1974

P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

mcm.

[Handwritten signature]

FIG. 1

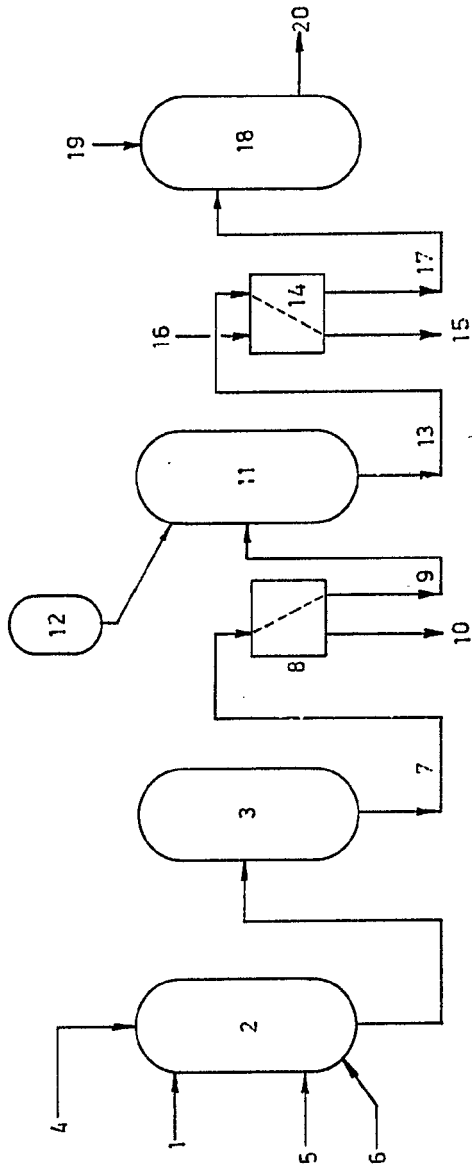


FIG. 2

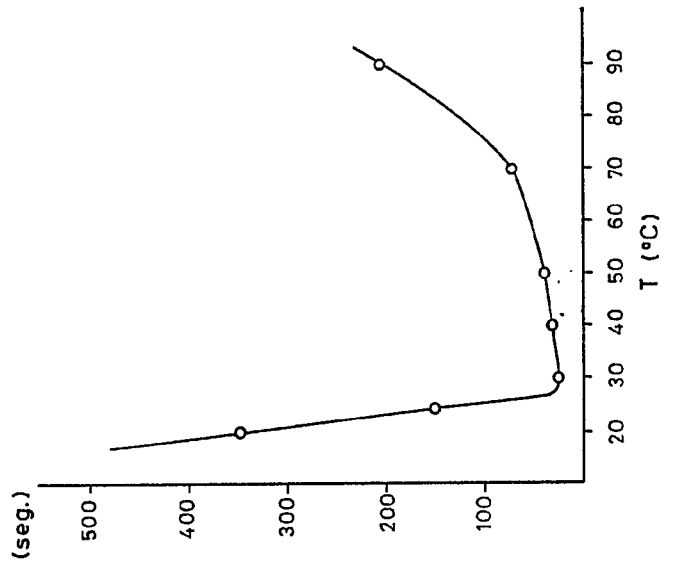
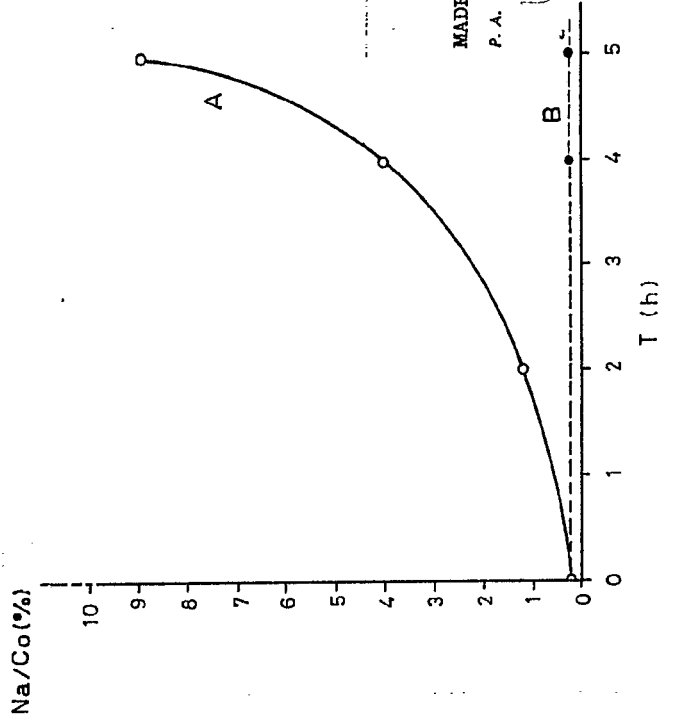


FIG. 3



MADRID, 20 ABR. 1974
P. A. M. CURELL SUÑOL

(Signature)



FIG. 1

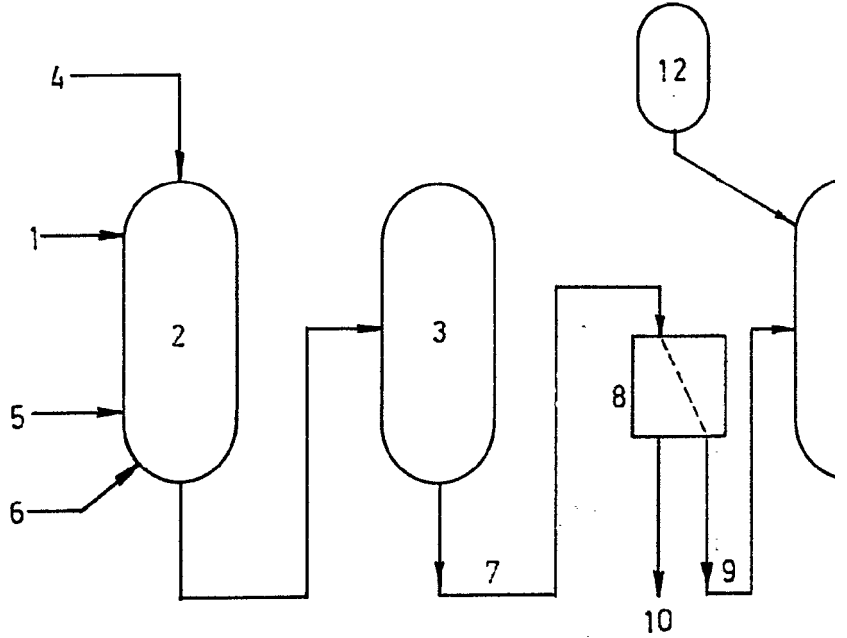
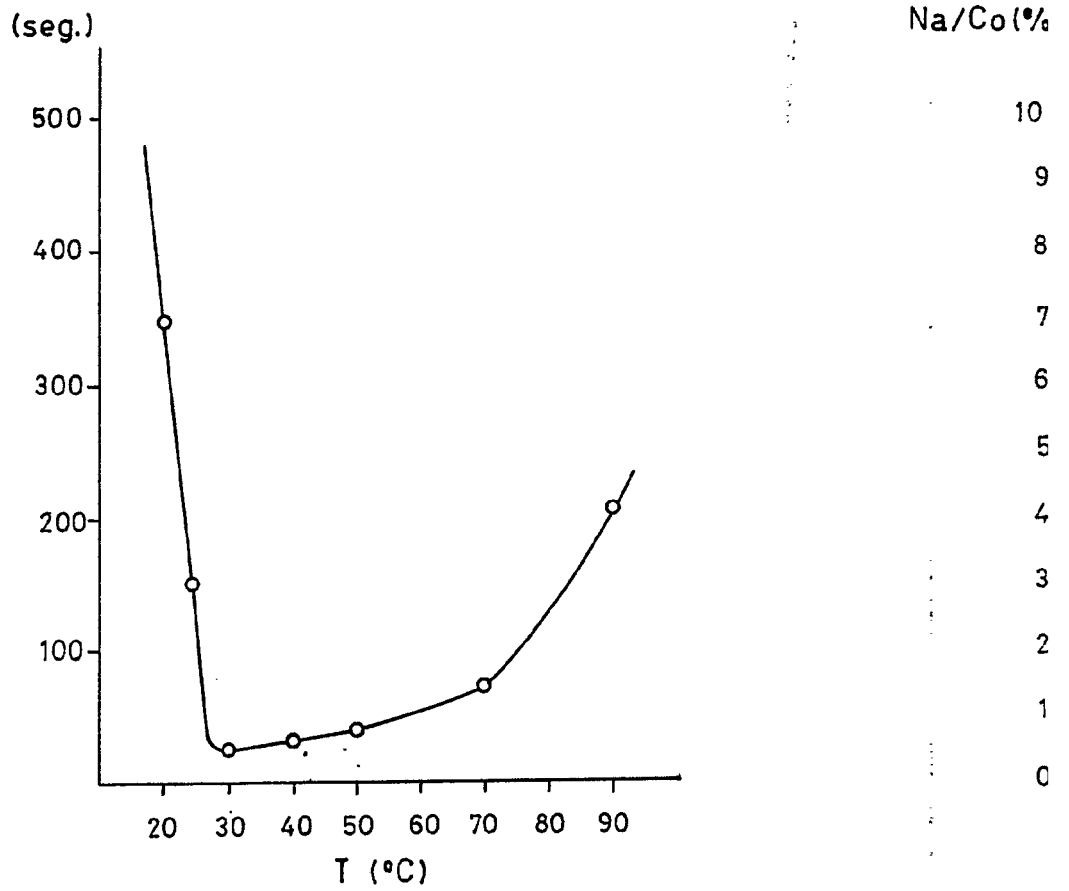


FIG. 2



20 ABR 1974

FIG. 1

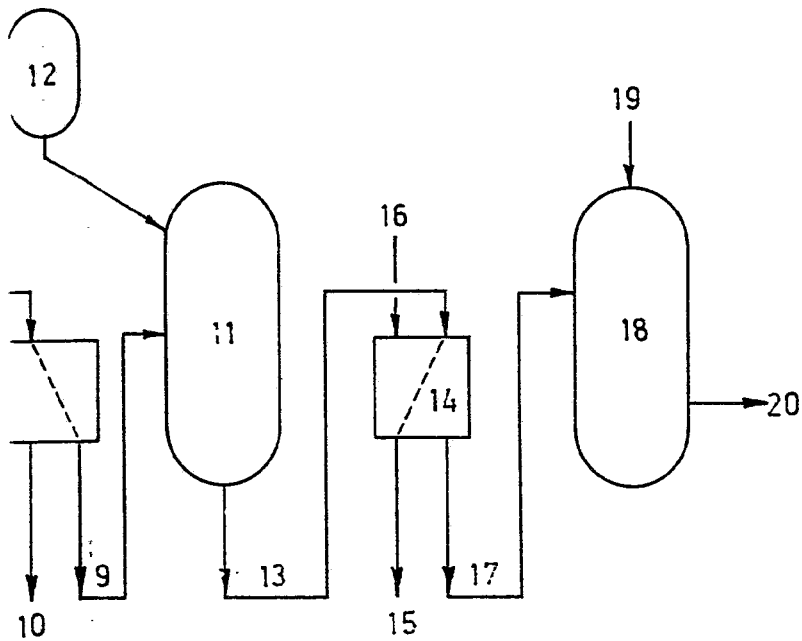
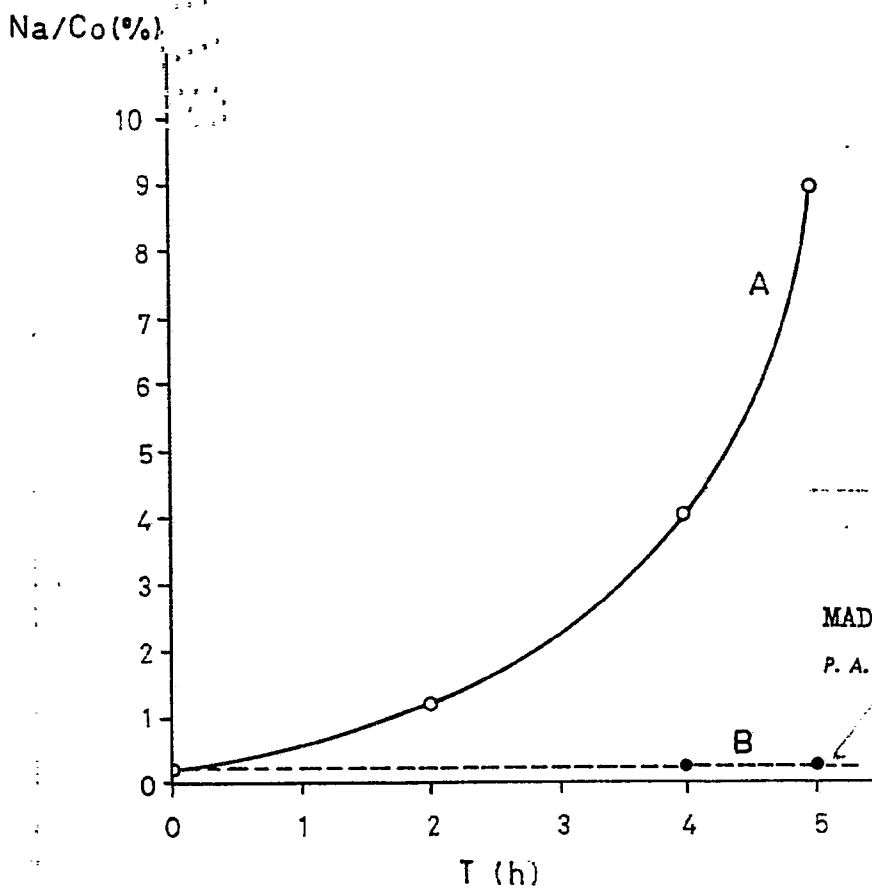


FIG. 3



MADRID, 20 ABR. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

[Handwritten signature]