



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8101374**

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het bereiden en het terugwinnen van tereftaalzuur.**

⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>.: C07C 51/47, C07C 63/26.

⑦1 Aanvrager: Labofina S.A. te Brussel.

⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.  
Haagsch Octrooibureau  
Breitnerlaan 146  
2596 HG 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8101374.

②2 Ingediend 20 maart 1981.

③2 Voorrang vanaf 21 maart 1980.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8009682 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bereiden en het terugwinnen van tereftaalzuur.

De uitvinding heeft betrekking op een continue werkwijze voor het bereiden van tereftaalzuur door oxidatie van p-xyleen met een gas, dat moleculaire zuurstof bevat in aanwezigheid van een zware metaalkatalysator en van  
5 water in aanzienlijke hoeveelheid als verdunningsmiddel van het organische reactiemengsel, en meer in het bijzonder heeft zij betrekking op een continue werkwijze voor het terugwinnen van tereftaalzuur uit het reactiemengsel.

De oxidatie van p-xyleen tot tereftaalzuur is  
10 een werkwijze van groot commercieel belang omdat tereftaalzuur op wereldschaal wordt gebruikt als uitgangsmateriaal voor het vervaardigen van polyestervezels en foelies. In overeenstemming met de werkwijze die het meest in de praktijk wordt gebracht, wordt in azijnzuur opge-  
15 lost p-xyleen bij hoge temperatuur en druk in aanraking gebracht met lucht in aanwezigheid van een zware metaalkatalysator en van een activator, in het algemeen een broom-bevattende verbinding. Onder deze omstandigheden wordt p-xyleen bijna volledig omgezet in tereftaalzuur,  
20 dat aan de reactiezone als een brij in een azijnzuur-medium wordt onttrokken. Ruw tereftaalzuur wordt daarna afgescheiden door middel van een conventioneel vaste stof-vloeistof scheidingsapparaat, zoals filtratie of centrifugering en wordt verder gezuiverd, terwijl het  
25 filtraat, dat azijnzuur, reactiewater en andere lichte oxidatienevenprodukten bevat, afzonderlijk wordt verwerkt ter terugwinning van vrijwel watervrij azijnzuur teneinde deze in kringloop terug te leiden.

Hoewel deze methode zich in de praktijk als  
30 deugdelijk heeft bewezen en op ruime schaal en met succes op commerciële schaal is toegepast, heeft hij verschillende nadelen, zodat nog op wereldschaal onderzoek wordt uitgevoerd teneinde nieuwe werkwijzen en/of verbeteringen uit te vinden voor het bij verminderde kosten bereiden  
35 van tereftaalzuur.

Eén van deze nadelen vloeit voort uit het feit,

81 01 374

dat als oplosmiddel gebruikt azijnzuur wordt verbrand in een hoeveelheid die zelfs tot 80-160 g per metrische ton tereftaalzuur, bereid zoals is beschreven in het Belgische octrooischrift 857.068, kan oplopen. Verder leidt de aanwezigheid van broom als promotor bij deze werkwijze tot het feit, dat het reactiemedium in hoge mate corrosief is, hetgeen het noodzakelijk maakt dure constructiematerialen zoals titaan te gebruiken niet alleen voor de reactor zelf maar ook voor andere vrij grote onderdelen van de apparatuur stroomafwaarts, bijvoorbeeld warmtewisselaar, gas-vloeistofseparator en andere scheidingsapparatuur zoals centrifuges, etc.

Teneinde deze problemen te vermijden zijn andere werkwijzen voorgesteld, waarin noch oplosmiddel noch broom wordt gebruikt: p-xyleen wordt door lucht geoxideerd in een reactiemengsel, dat naast de uitgangskoolwaterstof niets anders bevat dan tereftaalzuur, tussenprodukten van oxidatie, d.w.z. hoofdzakelijk p-tolueenzuur, en kleinere hoeveelheden reactiewater. In afwezigheid van een oplosmiddel teneinde tereftaalzuur als een fluïde suspensie en de tussenprodukten van oxidatie in oplossing in stand te houden, rijzen echter andere problemen die zijn verbonden met het verwerken van het reactiemengsel, het daaruit afscheiden van tereftaalzuur en het verwijderen van reactiewarmte zonder uitgebreide vervuiling van warmtewisselaars.

Meer onlangs heeft aanvraagster voorgesteld de oxidatie van p-xyleen uit te voeren in afwezigheid van elke promotor maar in aanwezigheid van aanzienlijke hoeveelheden water als verdunningsmiddel. De voordelen van toepassing van water voor dit doel zijn duidelijk; kort gezegd zijn het de volgende:

(1) water is goedkoop, (2) het is bepaaldelijk inert voor oxidatie, (3) het is in het bijzonder doeltreffend voor het absorberen van reactiewarmte door verdamping, (4) het wordt gemakkelijk uit p-xyleen afscheiden door eenvoudige decantering, (5) het is niet corrosief, (6) het is niet verontreinigend en (7) uit het reactiemengsel afgescheiden tereftaalzuur is water-

vochtig en kan direct worden gebruikt in elke verdere zuiveringswerkwijze in watermedium, bijvoorbeeld, door hydrogenering of postoxidatie. Water kan echter als een waar verdunningsmiddel werken voor de niet te oxideren  
5 verbindingen, d.w.z. p-xyleen gemengd met tussenprodukten van oxidatie, slechts wanneer de temperatuur boven een kritische waarde ligt, die in het algemeen is gelegen tussen 140 en 220°C, afhankelijk van de gekozen verdunning en de verhouding van p-xyleen in die verbindingen.  
10 Bijgevolg is het, teneinde voordeel te trekken uit het gebruik van water als verdunningsmiddel bij het verwerken van het reactiemengsel en het afscheiden van tereftaalzuur, daarom noodzakelijk deze bewerkingen uit te voeren bij  
15 drukken, d.w.z. in het algemeen tussen 5 en 25 atm., welke omstandigheden in het algemeen zijn gelegen buiten het traject van normale toepassing van conventionele apparatuur voor vaste stof-vloeistofscheidingen zoals filtreren of centrifugeren.

20 Het is een doel van de onderhavige uitvinding een werkwijze te verschaffen voor de continue bereiding van tereftaalzuur voor de oxidatie van p-xyleen in een waterig medium. Een meer speciaal doel van de uitvinding is het verschaffen van een verbeterde werkwijze voor het  
25 afscheiden van tereftaalzuurkristallen uit het medium. Weer een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een dergelijke werkwijze, waarbij deze afscheiding doeltreffend en continu bij relatief hoge temperatuur en drukken in een eenvoudige apparatuur tot een eind wordt  
30 gebracht.

In overeenstemming daarmee verschaft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor het bereiden van tereftaalzuur waarbij men continu p-xyleen toevoert aan een oxidatiezone, waar het wordt geoxideerd met een zuurstof bevattend gas met een temperatuur, die ligt tussen  
35 140 en 220°C in aanwezigheid van een zware metaalkatalysator en van water als een verdunningsmiddel, welke werkwijze daardoor wordt gekenmerkt, dat men het ontstane reactiemengsel, dat bestaat uit tereftaalzuurkristallen

en suspensie in een waterige oplossing, die niet gereageerd hebbend p-xyleen, tussenprodukten van oxidatie daarvan, de zware metaalkatalysator en een aanzienlijke hoeveelheid water omvat, toevoert aan het bovenste gedeelte van een sedimentatiekolom waarin tereftaalzuur onder invloed van de zwaartekracht wordt afgescheiden van de andere componenten van het reactiemengsel en met een tegenstroom van vers water wordt gewassen, die wordt toegevoerd nabij de bodem van de kolom, de temperatuur van de waszone wordt gehouden op een waarde die hoger ligt dan de minimumwaarde  $T_w$  gegeven door de volgende vergelijking:

$$T_w = 144 + 0,225 T_R \quad (1)$$

waarbij  $T_R$  de temperatuur van het reactiemengsel in de oxidatiezone is, en men het ruwe tereftaalzuur terugwint uit de onderkant van de sedimentatiekolom als een brij in water, die vrijwel vrij is van tussenprodukten van oxidatie en zware metaalkatalysator.

Het is bekend de verwijdering van een oplosbare fractie uit een onoplosbare vaste fase uit te voeren zonder zijn toevlucht te nemen tot verfijnde en kostbare apparatuur door middel van de werkwijze, die gewoonlijk wordt genoemd uitlogen, lixiviatie of decantering-bezinking. Deze bewerking kan in het algemeen gemakkelijk continu worden uitgevoerd in een kolom, waar de stroom vaste stof in neerwaartse richting gaat in tegenstroom met de stroom van oplossingverdunningsmiddel. Deze methode wordt vaak toegepast bij het terugwinnen en wassen van kristallen die bij werkwijzen zijn gevormd waarbij een vast materiaal dient te worden gezuiverd door herkristallisatie. Met conventionele vaste stof-vloeistof scheidingstoestellen zoals filtratie of centrifugering, zijn verscheidene opeenvolgende afscheidingen en het opnieuw in vers oplosmiddel tot brij brengen in het algemeen nodig voor het bereiken van doeltreffend wassen, bewerkingen die tegelijkertijd en continu kunnen worden uitgevoerd in één enkele waskolom in tegenstroom. Een dergelijke kolom die in het bijzonder is bestemd voor het

zuiveren van ruw dimethyltereftalaat in methanol wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.040.793: gesmolten dimethyltereftalaat wordt toegevoerd aan het bovenste gedeelte van de kolom, waar het onmiddellijk kristalliseert en bezinkt in tegenstroom met een stroom methanol, neerwaarts naar de bodem, waaraan zuiver gekristalliseerd dimethyltereftalaat continu als een brij in een zuiver methanol wordt afgevoerd; onzuiverheden-bevattend methanol wordt afgevoerd door de oplosmiddeluitlaat in het bovenste gedeelte van de kolom. In een dergelijke werkwijze voor het zuiveren van 4-methyl-2,6-di-tert.butylfenol door kristallisatie in ethanol, wordt de waskolom direct verbonden aan een geroerde kristallisator: kristallen die zijn gevormd in deze laatste, bewegen neerwaarts in de eerste, waarin zij worden gewassen door een tegenstroom vers ethanol (Belgisch octrooischrift 852.507).

In een werkwijze voor het terugwinnen en zuiveren van tereftaalzuur uit het dikaliumzout daarvan worden twee van dergelijke waskolommen, die in serie zijn verbonden, in werking gesteld. In dit geval wordt water als wasoplosmiddel gebruikt ter verwijdering van kaliumzouten uit tereftaalzuur, dat als een brij in water vanuit de onderkant van de tweede kolom wordt teruggewonnen (Amerikaans octrooischrift 3.873.612). Meer onlangs zijn werkwijzen beschreven voor het oxideren van p-xyleen tot tereftaalzuur waarbij het laatste continu wordt verwijderd uit het reactiemengsel en in hetzelfde type sedimentatiekolommen wordt gewassen als in de in het voorafgaande vermelde zuiveringsmethoden. Bij deze werkwijzen wordt het wassen van de tereftaalzuurkristallen uitgevoerd met hetzelfde oplosmiddel als in de oxidatiezone wordt gebruikt ter verdunning van de geoxideerd wordende verbindingen, d.w.z. bij voorkeur azijnzuur. Op deze manier kan de waskolom worden gevoed met het vloeibare materiaal, dat als damp wordt gestript uit de oxidatiezone door het effluëntgas, ten slotte na verwijdering van het daarin opgenomen reactiewater door destillatie (Britse octrooiaanvragen 2.000.493 en 2.014.985).

81 01 374

Uit het voorafgaande zal duidelijk zijn, dat de geschiktste methode voor het terugwinnen van tereftaalzuur dat is bereid door oxidatie met lucht van p-xyleen en/of oxidatie tussenprodukten daarvan, zoals p-tolueenzuur in waterig medium bij relatief hoge temperatuur en druk wordt uitgevoerd via bezinking in tegenstroom met een stroom water in een bezinkingskolom. Bij praktijkervaringen met deze methode treden vaak moeilijkheden op, zoals duidelijk blijkt uit het feit, dat minder tereftaalzuur dan eigenlijk wordt bereid door oxidatie van het p-xyleen dat aan de reactiezone wordt toegevoerd, uit de onderkant van de kolom wordt teruggewonnen met het gevolg dat ophoping van tereftaalzuur in de oxidatiereactor plaats vindt. Bovendien wordt in deze gevallen uit de onderkant van de kolom teruggewonnen tereftaalzuur in het algemeen verontreinigd door aanzienlijke hoeveelheden in water oplosbare componenten van het reactiemengsel, d.w.z. het in tegenstroom wassen van de tereftaalzuurkristallen in de kolom vindt niet doeltreffend plaats.

Hoewel een bepaalde verklaring voor deze ongewenste verschijnselen tot nu toe niet kan worden gegeven, neemt men aan dat zij in verband staan met fasescheiding die plaats vindt in de sedimentatiekolom omdat organische materialen sterker worden verdund door de opstijgende stroom van vers water. Wat ook het exacte fysische mechanisme van deze ongewenste verschijnselen kan zijn, gevonden werd, dat zij kunnen worden vermeden door de werkt temperatuur nauwkeurig in te stellen in de sedimentatiekolom of ten minste in het gedeelte daarvan, waar afscheiding plaats vindt tussen tereftaalzuur en de in water oplosbare componenten van het reactiemengsel.

In overeenstemming met de onderhavige uitvinding dient de werkt temperatuur in de sedimentatiekolom hoger te zijn dan de kritische temperatuur  $T_w$  die afhangt van de temperatuur  $T_R$  van het reactiemengsel in de oxidatiezone volgens de hierboven gegeven vergelijking (1). De temperatuur in de sedimentatiekolom dient te liggen tussen deze minimumwaarde  $T_w$  en ongeveer  $240^{\circ}\text{C}$ . Bij

werktemperaturen in de kolom hoger dan ongeveer  $240^{\circ}\text{C}$  zouden overmatig grote hoeveelheden kristallen en tereftaalzuur in water worden opgelost. Onder deze kritische temperatuur  $T_w$  vinden de ongewenste verschijnselen waar-  
5 naar hierboven werd verwezen, klaarblijkelijk plaats en hinderen daarom de afscheiding en doeltreffende wassing van tereftaalzuur. Uit vergelijking (1) kan worden afgeleid, dat, wanneer  $T_R$  lager is dan ongeveer  $186^{\circ}\text{C}$ , de temperatuur in de sedimentatiekolom significant hoger  
10 moet zijn dan  $T_R$  teneinde te voorkomen dat die ongewenste verschijnselen plaats vinden. Aan de andere kan kan, wanneer  $T_R$  hoger is dan ongeveer  $186^{\circ}$ , de temperatuur in de sedimentatiekolom hoger dan, gelijk aan of zelfs lager dan  $T_R$  zijn. In dit geval zal een lagere tempera-  
15 tuur, d.w.z. gelegen tussen  $T_R$  en  $T_w$  zoals gegeven door vergelijking (1) de voorkeur hebben teneinde zoveel mogelijk achterwaartse menging (backmixing) in de kolom te voorkomen, bovendien zal een lagere temperatuur helpen corrosie in die kolom te verminderen, zodat toepassing  
20 van conventionele materialen voor de bouw daarvan mogelijk wordt gemaakt. Maar in elk geval moet de temperatuur in de kolom hoger zijn dan de minimumwaarde  $T_w$  zoals gegeven door vergelijking (1).

Bij het in werking stellen van deze werkwijze  
25 is het bijzonder voordelig water te gebruiken, dat als damp uit de oxidatiereactor is gestript, als was-oplosmiddel voor tereftaalzuur in de sedimentatiekolom. Daarom is slechts vereist, dat men die dampen condenseert en het bovendrijvende p-xyleen door decanteren afscheidt:  
30 de koolwaterstoffase kan direct in kringloop worden teruggeleid naar de oxidatiereactor en de waterige fase in de onderkant van de sedimentatiekolom worden ingespoten. De waterige oplossing, die teruggewonnen wordt uit de top van de kolom en de in water oplosbare componenten  
35 van het oxidatiereactiemengsel samen met kleine deeltjes vast materiaal bevat, kan direct zonder enige behandeling worden toegevoerd aan de oxidatiereactor. Hiertoe is het voordelig dat men de waskolom direct heeft verbonden met de onderkant van de oxidatiereactor: de opwaartse stroom

water kan dan direct de oxidatiereactor binnentreden zonder dat enig transportsysteem zoals een pomp is vereist. Het aldus verwezenlijkte samenstel vormt een fysisch-chemisch systeem waarbij slechts p-xyleen en  
5 lucht wordt toegevoerd en waaraan slechts de eindprodukten van de reactie, n.l. tereftaalzuur, kooloxiden en water worden onttrokken. Dit is zeker een voordelig systeem uit het oogpunt van eenvoud van werking en van energiebesparing.

10 Men dient zich echter ervan bewust te zijn, dat door op deze manier te werk te gaan, enige lichte degradatieevenprodukten zoals azijnzuur en mierzuur, dat aanwezig is in de gecondenseerde dampen, in het systeem zich kunnen ophopen. Teneinde een dergelijke ophoping  
15 te vermijden kan enige zuivering (purge) noodzakelijk zijn; dit kan bijvoorbeeld worden bereikt een gedeelte van de gecondenseerde waterige fase weg te gooien maar dit gedeelte kan relatief klein zijn, omdat zowel mierzuur als azijnzuur in aanzienlijke hoeveelheden in het  
20 oxidatiereactiemengsel kunnen worden verdragen. Het is inderdaad een verrassend kenmerk van de onderhavige werkwijze dat mierzuur, dat bekend is als een krachtig belemmeringsmiddel voor de meeste katalytische oxidaties, ofwel in afwezigheid van een oplosmiddel ofwel in aanwezigheid van  
25 dergelijke organische oplosmiddelen zoals azijnzuur, slechts weinig schadelijk is in het waterige systeem volgens de uitvinding zelfs wanneer het aanwezig is in hoeveelheden tot 10 gew.% of zelfs meer. Op soortgelijke wijze zijn dergelijke sterke polycarbon-  
30 zuren zoals trimellietzuur, die altijd worden gevormd als zware nevenprodukten wanneer p-xyleen wordt geoxideerd tot tereftaalzuur en waarvan bekend is, dat zij in hoge mate schadelijk zijn in de meeste werkwijzen volgens de stand van de techniek, relatief onschadelijk zijn in het  
35 waterige systeem volgens de onderhavige werkwijze. Bovendien ondergaan, en dit is een ander verrassend kenmerk van de uitvinding, zowel deze polycarbonzuren als mierzuur uitgebreide degradatiereacties, met het gevolg dat zij tenslotte uit het reactiemedium worden verwijderd

in de vorm van kooloxiden. Onder dergelijke omstandigheden vindt de opbouw van deze nevenprodukten buiten relatief lage niveaus niet plaats zodat speciale zuiverings- (purging) systemen voor de verwijdering daarvan in het algemeen niet noodzakelijk zijn.

In de praktijk kan de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding worden uitgevoerd zoals schematisch is weergegeven op bijgaande tekening. In deze tekening wordt de sedimentatiekolom 13 weergegeven, direct verbonden met de onderkant van de oxidatiereactor 2, maar het is duidelijk, dat beide ook kunnen werken als afzonderlijke vaten. Het laatste samenstel kan voordeliger zijn wanneer enige zuivering (purge) noodzakelijk is, maar zoals al is aangegeleid, dient dan een transportsysteem te worden aangebracht voor het in kringloop terugleiden in de reactor van de moedervloeistoffen en het vast oplosmiddel uit het bovenste gedeelte van de kolom. Volgens de tekening wordt vers p-xyleen door leiding 1 toegevoerd aan de oxidatiezone 2 waar men het laat reageren met lucht uit de leiding 3 en het omzet in verschillende tussenverbindingen van oxidatie, d.w.z. overheersend p-tolueenzuur en tenslotte in tereftaalzuur. Van zuurstof ontdane lucht verlaat de oxidatiezone via de leiding 4 tezamen met dampen bestaande uit water, p-xyleen en kleinere hoeveelheden lichte nevenprodukten, met name azijnzuur en mierzuur. Deze dampen worden gecondenseerd in de condensor 5 en afgescheiden uit het afgevoerde gas in de gas-vloeistofseparator 6. Het afgevoerde gas verlaat het systeem via de leiding 7; een deel daarvan wordt echter via de leiding 8 in kringloop teruggeleid naar de oxidatiezone teneinde daarin adequate temperatuurbeheersing te verzekeren door verdamping van de vluchtige componenten van het reactiemengsel, d.w.z. in aanzienlijke mate water en p-xyleen, en ook genoeg wateroplosmiddel te verschaffen teneinde tereftaalzuur te wassen, zoals hierboven is verklaard. In de separator 6 scheidt het vloeibare condensaat zich in twee onderscheiden fasen: een bovenste organische fase, bestaande uit overwegend p-xyleen dat in kringloop wordt teruggeleid via de leiding 9 naar de oxidatiezone en een

lagere waterige fase die via de leiding 10 wordt ont-  
trokken en in de leiding 11 wordt gemengd met vers water  
teneinde te worden gebruikt als was-oplosmiddel voor  
tereftaalzuur. Een gedeelte van deze waterige fase uit  
5 de separator 6 kan via de leiding 12 als een spui worden  
afgevoerd. Wanneer de kristallen van tereftaalzuur die  
gevormd zijn in de oxidatiezone tot een voldoende omvang  
zijn gegroeid, zal zij naar beneden in de waszone 13,  
waarin zij worden uitgeloozd met opstijgend was-oplos-  
10 middel, d.w.z. in aanzienlijke mate water, dat wordt  
toegevoerd nabij de bodem van de waszone via de leiding  
11 via verhitter 14 waar het was-oplosmiddel op de ge-  
schikte temperatuur wordt gebracht in overeenstemming  
met formule 1 zoals hierboven is weergegeven. Teneinde  
15 een gelijkmatige temperatuur in de waszone en een doel-  
treffend contact tussen kristallen en de opstijgende  
vloeistof van het oplosmiddel te verzekeren kan een pak-  
king, statische menger of een willekeurig bekend geschikt  
verdelingssysteem met voordeel worden gebruikt. Daarna  
20 wordt tereftaalzuur, dat nagenoeg vrij is van aanhechtende  
in water oplosbare onzuiverheden, via de leiding 15 ont-  
trokken aan de bodem van de waszone in de vorm van een  
brij in was-oplosmiddel.

De brij van het aldus uit de waszone teruggewon-  
25 nen tereftaalzuur kan verder worden verhit tot een zo-  
danig hoge temperatuur, dat volledige solubilisatie wordt  
bereikt voor verdere verwerking, bijvoorbeeld zuivering  
tot op de vezelgraad door hydrogenering en andere zui-  
veringswerkweisen. Een andere mogelijkheid is, dat deze  
30 brij kan worden weggeleid naar een filter of een cen-  
trifuge teneinde ruwe tereftaalzuur als een vaste stof  
af te scheiden. In het laatste geval heeft het de voorkeur  
dat de brij wordt afgekoeld tot een relatief lage tem-  
peratuur, d.w.z. beneden  $100^{\circ}\text{C}$  teneinde de onder atmos-  
ferische druk uit te voeren vaste stof-vloeistofafschei-  
ding mogelijk te maken. Dit afkoelen kan in een afzon-  
derlijk vat worden uitgevoerd maar een andere mogelijk-  
heid is, het laagste gedeelte van de waskolom op genoemde  
relatief lage temperatuur te brengen met behulp van elk

bekend middel zoals een afkoelingsmantel.

Zoals aan de deskundige duidelijk zal zijn, kunnen vele andere modificaties aan bovengenoemde werkwijze worden aangebracht zonder te treden buiten het kader van de onderhavige uitvinding die verder zal worden beschreven aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I.

p-xyleen werd geoxideerd in een stroom in hetzelfde type apparaat als in bijgaande tekening is weergegeven, behalve dat het waterige condensaat uit separator 6 volledig via de leiding 12 werd weggedaan en dat alleen vers water in een leiding 11 werd gebruikt ter voeding van de waszone 13. Een ander verschil was dat de temperatuurbeheersing in de oxidatiezone niet werd bereikt door daarin een gedeelte van het afgewerkte in kringloop terug te leiden maar door zorgvuldig de temperatuur in te stellen van de olie, die in de verwarmingsmantel circuleerde. Alle metaaldelen van de apparatuur waren van 316 roestvrij staal.

De temperatuur in de oxidatiezone ( $T_R$ ) en in de waszone ( $T_w$ ) was  $190^{\circ}\text{C}$  en de druk was  $20\text{ kg/cm}^2$ . Teneinde de zaak in werking te stellen werd een mengsel van p-xyleen, p-tolueenzuur, water en metaalkatalysator toegevoerd aan de oxidatiezone en er werd verhit onder roeren en toelaten van lucht met een snelheid van ongeveer 400 l (gemeten bij kamertemperatuur en atmosferische druk) per kg reactiemengsel. De reactie werd eerst enige tijd lang ladingsgewijs uitgevoerd; vervolgens werd p-xyleen continu aan de oxidatiezone toegevoerd en in de reactie bereid tereftaalzuur werd als een brij in water onttrokken aan de onderkant van de waszone. Na 14 uur van continue werking werd een stationaire toestand bereikt in verschillende delen van het systeem hetgeen werd bevestigd door het feit, dat de samenstelling van de verschillende effluëntstromen nagenoeg waren gestabiliseerd. Niettemin werd de werking nog eens 16 uur lang verder voortgezet. Het reactiemengsel in de oxidatiezone en de verschillende effluëntstromen werden daarna grondig geanalyseerd. De aldus verkregen resul-

taten zijn weergegeven in tabel A voor 1000 gew.delen reactiemengsel.

Individuele monsters van ruw tereftaalzuur, teruggewonnen uit de leiding 15 werden gefiltreerd, gedroogd en afzonderlijk geanalyseerd. Een typische samenstelling is hieronder weergegeven in gew.procenten.

|    |                          |   |         |
|----|--------------------------|---|---------|
|    | Tereftaalzuur            | : | 92,68%  |
|    | p-tolueenzuur            | : | 4,93%   |
|    | 4-carboxybenzaldehyde:   |   | 2,24%   |
| 10 | zware nevenprodukten:    |   | 0,12%   |
|    | DMF kleur (Hazen getal): |   | 12 apha |
|    | cobalt (ppm)             | : | < 1     |
|    | mangaan (ppm)            | : | < 1     |

Voorbeeld II.

Dezelfde werking als in het voorafgaande voorbeeld werd uitgevoerd met het verschil dat de temperatuur in de oxidatiezone en in de waszone 185°C in plaats van 190°C was en dat de snelheid van p-xyleentoevoer 38 delen per uur in plaats van 30 delen per uur per 1000 gew.delen reactiemengsel was.

TABEL A

81 01 374

TABEL A.

| Componenten                           | In de oxidatie-<br>zone (gew.delen) | In leidingen (delen per uur) |       |        |        |          |
|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------|--------|--------|----------|
|                                       |                                     | 1                            | 7     | 10     | 11     | 15       |
| p-xyleen                              | 40,65                               | 29,95                        | 2,55  |        |        |          |
| p-tolueenzuur                         | 233,47                              |                              |       |        |        | 2,08 (2) |
| 4-carboxybenzaldehyde                 | 17,07                               |                              |       |        |        | 0,81     |
| Andere tussenproducten                | 11,47                               |                              |       |        |        |          |
| tereftaalzuur                         | 100,54                              |                              |       |        |        | 33,03    |
| Zware nevenproducten                  | 29,79                               |                              |       |        |        | 0,05     |
| Lichte zuren (azijnzuur, mierzuur)    | 7,93                                |                              | <0,01 | 1,16   |        |          |
| Kooloxiden                            |                                     |                              | 9,33  |        |        |          |
| Water                                 | 558,30                              |                              |       | 150,92 | 664,74 | 513,82   |
| Katalysatoren (cobalt en mangaan) (1) | 0,78                                |                              |       |        |        | <6 ppm   |
| Totaal                                | 1000,00                             |                              |       |        |        |          |

(1) Concentratie van katalysatoren in mmolen per kg vloeibaar reactiemengsel : mangaan 7,5; cobalt 7,8.

(2) Inclusief 0,18 delen p-tolueenzuur opgelost in water.

Na ongeveer 30 uren van continu in werking zijn waren de uit de leiding 15 teruggewonnen kristallen geel en de analyse van een typerd monster toonden aan, dat deze kristallen slechts 75,8 gew.% in teterftaalzuur  
5 bedroegen; p-tolueenzuur bedroeg 20,4%, hetgeen aantoonde dat het produkt zwaar was verontreinigd door reactiemengsel uit de oxidatiezone.

De temperatuur werd daarna verhoogd tot 190°C. Onmiddellijk werden de uit de leiding 15 teruggewonnen  
10 kristallen wit en bij analyse van een typerend monster werd aangetoond, dat zij voor 92,9 gew.% tereftaalzuur waren, hetgeen vrijwel identiek is aan de waarde, die bepaald werd door het produkt, dat verkregen was in het voorafgaande voorbeeld.

15 De reactie werd nog 8 uren bij 190°C voortgezet en het ontstane reactiemengsel werd grondig als in het voorafgaande voorbeeld geanalyseerd. De aldus bepaalde samenstelling was als volgt in gew.%.

|    |                        |         |
|----|------------------------|---------|
|    | p-xyleen               | : 5,7%  |
| 20 | p-tolueenzuur          | : 28,6% |
|    | 4-carboxybenzaldehyde  | : 2,3%  |
|    | andere tussenprodukten | : 1,4%  |
|    | tereftaalzuur          | : 18,2% |
|    | zware nevenprodukten   | : 1,9%  |
| 25 | water                  | : 41,9% |

Door deze waarden te vergelijken met die, welke zijn gegeven in het voorafgaande voorbeeld voor de samenstelling van het reactiemengsel in stationaire toestand, kan worden aangetoond dat toeneming van de voedingssnelheid van p-xyleen in de oxidatiezone leidde tot aanzienlijke toeneming van het gehalte van organische materialen  
30 in het systeem ten koste van waterverdunningsmiddel.

#### Voorbeeld III.

Dezelfde werking als in voorbeeld I werd uitgevoerd behalve dat de aan het systeem via de leiding 10  
35 onttrokken waterige fase 166 delen in plaats van 152 delen per 1000 gew.delen reactiemengsel bedroeg. Als gevolg daarvan werd de opstijgende stroom oplosmiddel in de waszone in overeenstemming daarmee verhoogd. De

81 01 374

samenstelling van een typerend monster van ruw tereftaal-  
zuur, dat onder deze omstandigheden uit de onderkant van  
de waszone werd teruggewonnen, was in gew.% als volgt:

|   |                         |                     |
|---|-------------------------|---------------------|
|   | tereftaalzuur           | : 94,80%            |
| 5 | p-tolueenzuur           | : 3,09%             |
|   | 4-carboxybenzaldehyde   | : 2,09%             |
|   | zwarte nevenprodukten   | : niet gedetecteerd |
|   | DMF kleur (Hazen getal) | : 10 apha.          |

Door deze samenstelling te vergelijken met die  
welke gegeven is in voorbeeld I voor een typerend mon-  
ster van ruw tereftaalzuur is te zien dat een aanzien-  
lijke verbetering in de kwaliteit van het produkt het  
gevolg was van slechts een geringe verhoging van de  
stijgsnelheid van wasoplosmiddel. Dit licht het belang  
toe van de wasomstandigheden die gemakkelijk door de  
deskundige kunnen worden uitgekozen, wanneer hij de  
karakteristieken van de bijzondere gebruikte sedimenta-  
tiekolom in beschouwing neemt, d.w.z. lengte, diameter,  
pakking.....

#### 20 Voorbeeld IV.

Dit voorbeeld licht toe, dat bij oxidaties die  
plaats vinden in een reactiemengsel dat hoofdzakelijk  
p-tolueenzuur en water omvat, de aanwezigheid van aan-  
zienlijke hoeveelheden trimellietzuur die zich zouden  
kunnen ophopen als nevenprodukt in de werkwijze volgens  
de uitvinding, in feite weinig invloed heeft op de  
reactiesnelheid.

In een autoclaaf met een capaciteit van 1 l met  
een mechanische roerder, een verhittingsmantel, een  
gasinlaatbuis en een ontluchting werd gebracht:

|    |                |             |
|----|----------------|-------------|
| 30 | p-tolueenzuur  | : 125 g     |
|    | water          | : 125 g     |
|    | mangaanacetaat | : 2,50 mmol |
|    | cobaltacetaat  | : 2,50 mmol |

35 De reactor werd daarna met lucht onder druk  
gebracht tot een druk van  $20 \text{ kg/cm}^2$  en het bovengenoemde  
mengsel werd 2 uur lang bij  $185^\circ\text{C}$  verhit, terwijl werd  
geroerd en lucht werd toegelaten met een stroomsnelheid  
van 90 l/uur.

In een ander experiment werd dezelfde procedure herhaald, behalve dat 12,5 g trimellietzuur in de charge werd toegevoegd, d.w.z. ongeveer 10 gew.% van de hoeveelheid daarin opgenomen p-tolueenzuur. Voor beide experimenten werd de absorptie van zuurstof en ontwikkeling van kooldioxide gevolgd en bepaald. De aldus verkregen resultaten zijn weergegeven in de tabel B. Zij tonen aan, dat zuurstofabsorptie relatief weinig werd beïnvloed door de aanwezigheid van trimellietzuur in een reactie-medium. In tegenstelling daarmee werd ongeveer tweemaal zo veel kooldioxide ontwikkeld, hetgeen kan worden toegeschreven aan de degradatie van trimellietzuur via decarboxylatie. In hoofdzaak werden dezelfde resultaten verkregen toen enig p-xyleen als onderlaag aanwezig was in de charge naast p-tolueenzuur.

TABEL B.

|    | Trimellietzuur<br>in de charge | O <sub>2</sub> geabsor-<br>beerde molen | CO <sub>2</sub> ontwikkel-<br>de molen | Verbrandings-<br>verhouding<br>CO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub> |
|----|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|    | Neen                           | 0,596                                   | 0,054                                  | 0,09                                                            |
| 20 | Ja                             | 0,545                                   | 0,098                                  | 0,18                                                            |

Conclusies.

81 01 374

- C o n c l u s i e s -

1. Werkwijze voor het bereiden van tereftaalzuur door continu p-xyleen toe te voeren aan een oxidatiereactor, waar het wordt geoxideerd met een zuurstof bevattend gas bij een temperatuur gelegen tussen 140 en 220°C in aanwezigheid van een zware metaalkatalysator en van water als verdunningsmiddel, met het kenmerk, dat men het reactiemengsel, bestaande uit tereftaalzuurkristallen in suspensie in een waterige oplossing die niet gereageerd hebben p-xyleen, tussenprodukten van oxidatie daarvan, de zware metaalkatalysator en een aanzienlijke hoeveelheid water toevoert aan het bovenste gedeelte van een sedimentatiekolom, waarin tereftaalzuur wordt afgescheiden onder invloed van de zwaartekracht uit de andere componenten van het reactiemengsel en met een tegenstroom van water, dat nabij de bodem van de kolom wordt ingeleid, wordt gewassen, waarbij de temperatuur van de waszone op een waarde wordt gehouden, die hoger ligt dan de minimumwaarde  $T_w$ , die wordt gegeven door de vergelijking

$$T_w = 144 + 0,225 T_R$$

waarbij  $T_R$  de temperatuur voorstelt van het reactiemengsel in de oxidatiezone, en het ruwe tereftaalzuur uit de onderkant van de sedimentatiekolom wordt teruggewonnen als een brij in water, die nagenoeg vrij is van tussenprodukten van oxidatie en zware metaalkatalysator.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de temperatuur van de waszone wordt gehouden tussen een waarde hoger dan de minimumwaarde  $T_w$  en 240°C.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de dampen uit de oxidatiereactor worden gecondenseerd en de ontstane waterige fase wordt toegevoerd nabij de onderkant van de sedimentatiekolom.

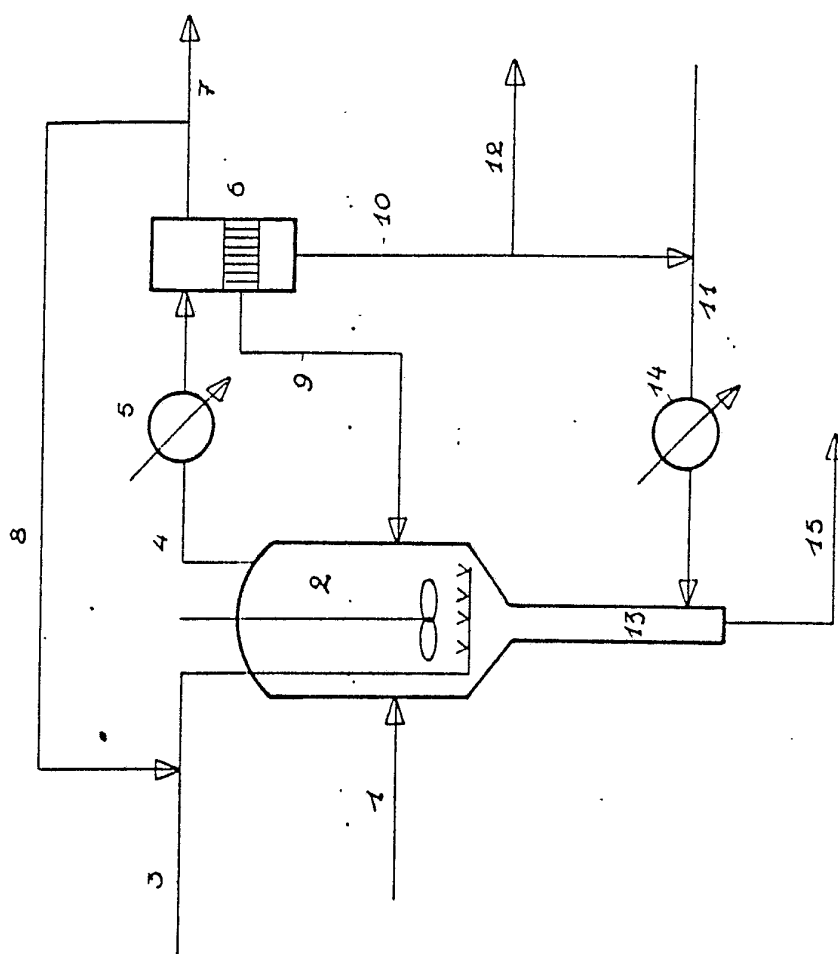
4. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t  
k e n m e r k, dat de waterige oplossing, die wordt  
teruggewonnen uit de top van de sedimentatiekolom en  
de in water oplosbare componenten van het oxidatie-  
5 reactiemengsel samen met kleine deeltjes van vast  
materiaal bevat, direct in kringloop wordt teruggeleid  
naar de oxidatiereactor.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, m e t h e t  
k e n m e r k, dat de waterige oplossing, die wordt  
10 teruggewonnen uit de top van de sedimentatiekolom direct  
de oxidatiereactor binnentreedt, waarbij de onderkant  
van de oxidatiereactor direct is verbonden met de top  
van de sedimentatiekolom.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t  
15 k e n m e r k, dat het van zuurstof ontdane gas en de  
dampen die de oxidatiereactor verlaten, door een conden-  
sor worden geleid, waar het vloeibare condensaat zich  
afscheidt in een bovenste organische laag en een onderste  
waterige laag, een deel van het gas in kringloop wordt  
20 teruggeleid naar de oxidatiereactor, door organische  
fase in kringloop wordt teruggeleid naar de oxidatie-  
reactor en de waterige fase wordt gemengd met vers water,  
waarbij het mengsel wordt toegevoerd nabij de onderkant  
van de sedimentatiekolom.

25 7. Werkwijzen, zoals beschreven zijn of besloten  
liggen in de beschrijving en/of de voorbeelden.

-----



LABOFINA S.A., Brüssel, België

8101374