



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8100192**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het terugwinnen van een katalysator voor de bereiding van tereftaalzuur.**

⑤1 Int.Cl³.: C07C 51/42, C07C 63/26, C07C 51/265.

⑦1 Aanvrager: Montedison S.p.A. te Milaan, Italië.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8100192.

②2 Ingediend 16 januari 1981.

③2 Voorrang vanaf 23 januari 1980.

③3 Land van voorrang: Italië (IT).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 1939380 .

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 17 augustus 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 terugwinnen van een
katalysator voor de bereiding van
tereftaalzuur.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het terugwinnen van een katalysator voor de bereiding van tereftaalzuur in de geactiveerde vorm.

Het is algemeen bekend, dat tereftaalzuur kan worden bereid door oxydatie van p-xyleen met zuurstof in azijnzuur bij aanwezigheid van een katalysator gebaseerd op mangaan, kobalt en broom, waarbij vast tereftaalzuur uit de moederloog wordt afgescheiden. Verder is het bekend om de katalysatorcomponenten uit de moederloog terug te winnen door het watergehalte van de moederloog te verlagen en tenminste 50% van de geconcentreerde moederloog die de katalysatorcomponenten bevat, naar de oxydatiestap terug te voeren, en de rest van de geconcentreerde moederloog door verdampen verder te concentreren en het concentraat te verbranden onder vorming van as met een hoge concentratie katalysatorcomponenten. Deze procedure is echter weinig doelmatig omdat op technische schaal slechts ten hoogste 60% van de geconcentreerde moederloog naar de oxydatiestap kan worden teruggevoerd zodat niet minder dan 40% van de katalysatorcomponenten in de as achterblijft waaruit zij moeilijk zijn terug te winnen.

Wanneer grotere hoeveelheden geconcentreerde moederloog naar de oxydatiestap worden teruggevoerd, hopen de organische verontreinigingen zich tot een ontoelaatbaar gehalte op terwijl de katalysatoraktiviteit aanmerkelijk vermindert. De verontreinigingen, bijvoorbeeld isoftaalzuur, moeten worden verwijderd omdat zij niet meer in tereftaalzuur kunnen worden omgezet en een ongunstige invloed hebben op de reactie.

De uitvinding beoogt het doelmatig en doeltreffend terugwinnen van de grootst mogelijke hoeveelheid katalysatorcomponenten zodat de resterende hoeveelheid voor verbranding minimaal wordt.

5 De uitvinding verschaft in de breedste zin een werkwijze voor het terugwinnen van de katalysator in geactiveerde vorm uit tenminste een gedeelte van de ontwaterde (azijnzuur bevattende) moederloog afkomstig van de bereiding van tereftaalzuur door het gedeelte te concentreren totdat 70 - 90% azijnzuur daaruit is
10 verwijderd en daarna te koelen tot een temperatuur lager dan 60°C en bij voorkeur tussen 15 en 50°C onder vorming van een neerslag, het neerslag af te scheiden van de organische verontreinigingen bevattende vloeistof en geheel of gedeeltelijk naar de tereftaalzuurreaktor terug te voeren, en de overgebleven
15 vloeistof te extraheren met water of met een mengsel van water en azijnzuur bij aanwezigheid van p-xyleen, isobutylacetaat en/of sec.-butylacetaat en de geëxtraheerde oplossing naar de tereftaalzuurreaktor terug te voeren.

De vloeistof die van het neerslag is afgescheiden, bevat
20 tijdens de oxydatie van p-xyleen gevormd water maar vanwege de lage ontmengingssnelheid is de extractie praktisch onmogelijk tenzij p-xyleen, isobutylacetaat en/of sec.-butylacetaat aanwezig zijn.

Met de werkwijze volgens de uitvinding is het mogelijk om
25 de katalysatorcomponenten te scheiden van bijna alle organische verontreinigingen die anders met de katalysator naar de oxydatiestap zouden worden meegevoerd. Verder kunnen uit het neerslag waardevolle tussenprodukten zoals p-toluyazuur en 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA) die tot tereftaalzuur kunnen worden omgezet,
30 grotendeels worden teruggewonnen om daarna naar de oxydatiestap te worden teruggeleid.

De aanwezigheid van p-xyleen, isobutylacetaat en/of sec.-butylacetaat, bij voorkeur gemengd met toegevoegd water, in de geconcentreerde vloeistof die in het algemeen behalve azijnzuur
35 water in een hoeveelheid van 2 - 6 gew.% bevat, brengt ontmenging teweeg. Er vormen zich een zware waterige-azijnzuurfase die de

katalysatorcomponenten bevat en praktisch vrij is van oxydatie-
bijprodukten, en een lichtere fase die deze bijprodukten en
achtergebleven azijnzuur bevat alsmede de toevoeging (p-xyleen,
isobutylacetaat en/of sec.-butylacetaat) die als extraheer-
5 middel voor de verontreinigingen kan worden beschouwd. De
katalysator kan voor wat zijn componenten betreft (kobalt,
mangaan en broom) voor meer dan 80% worden teruggewonnen zonder
aan aktiviteit in te boeten, en geheel of gedeeltelijk recht-
streeks naar de oxydatiestap worden teruggeleid.

10 De werkwijze volgens de uitvinding is eenvoudig uitvoer-
baar en voorkomt ophoping van bijprodukten en vergiftiging van
de katalysator, en maakt het mogelijk om de katalysator onbe-
perkt in kringloop rond te voeren zonder dat de kwaliteit van
het tereftaalzuur er ongunstig door wordt beïnvloed. Door de
15 destillatie van het reactie-oplosmiddel (azijnzuur) te onder-
breken nadat 70 - 90% ervan is verdampt, kunnen tereftaalzuur
dat bij centrifugeren van het reaktiemengsel niet is afge-
scheiden, en waardevolle tussenprodukten die als vaste stof in
de destillatiestaartprodukten aanwezig zijn en vrij zijn van
20 ongewenste bijprodukten die in de vloeistoffase achterblijven,
worden teruggewonnen. Door de tot tereftaalzuur omzetbare
tussenprodukten terug te voeren, kan het rendement van de
tereftaalzuurbereiding worden verbeterd.

De werkwijze volgens de uitvinding is van toepassing op de
25 bereiding van tereftaalzuur door katalytische oxydatie van
p-xyleen ongeacht de uitvoeringsomstandigheden met betrekking tot
bijvoorbeeld de temperatuur, druk en concentraties, en ongeacht
de samenstelling van de daarbij gebruikte katalysator die andere
componenten dan kobalt en mangaan kan bevatten zoals bijvoorbeeld
30 cerium, titaan, chroom en barium, hoewel de uitvoeringsomstandig-
heden in de hierna volgende voorbeelden zijn beschreven in de
Italiaanse octrooiaanvragen 22058 A/77, 22408 A/77, 26113 A/77,
25188 A/79 en 22161 A/80.

Verder is de werkwijze volgens de uitvinding van toepassing
35 op de oxydatie van mono- en poly-alkyl gesubstitueerde aromatische
verbindingen anders dan p-xyleen, zoals de oxydatie van tolueen

tot benzoëzuur, de oxydatie van m-xyleen tot isoftaalzuur en de oxydatie van o-xyleen tot o-ftaalzuur of ftaalzuuranhydride. In het geval van deze andere oxydaties wordt voor de extraktie een meest daarvoor in aanmerking komend middel gebruikt, bijvoorbeeld tolueen in het geval van de oxydatie van tolueen tot benzoëzuur, m-xyleen in het geval van de oxydatie van m-xyleen tot isoftaalzuur en o-xyleen in het geval van de oxydatie van o-xyleen tot o-ftaalzuur of ftaalzuuranhydride. Andere geschikte middelen voor de extraktie in het geval van de bereiding van tereftaalzuur en andere zuren of aromatische anhydriden zijn alifatische koolwaterstoffen met 6 - 12 koolstofatomen, aromatische mono- en poly-alkyl gesubstitueerde koolwaterstoffen, esters van alifatische en aromatische zuren en alifatische ketonen. Wanneer als toevoeging bij de extraktie p-xyleen wordt gebruikt kan dit samen met azijnzuur worden gewonnen door de organische bijprodukten bevattende oplossing te verdampen waardoor deze zonder enig verlies aan katalysator aan de produktiecyclus worden onttrokken om te worden verbrand of biologisch te worden afgebroken. Een andere geschikte toevoeging voor de extraktie in het geval van de bereiding van tereftaalzuur is isobutylacetaat dat als azeotroop wordt gebruikt bij het ontwateren en verwijderen van azijnzuur uit de moederloog (Italiaanse octrooiaanvraag 22408 A/77). Na de ontmenging, die door de aanwezigheid van isobutylacetaat wordt bevorderd, kan de katalysator in waterige fase en in geactiveerde vorm naar de oxydatiestap worden teruggeleid, en kan de isobutylacetaatfase die reaktie bijprodukten, azijnzuur en ester bevat, worden ingedampt waarna uit het destillaat azijnzuur kan worden gewonnen in de ontwateringskolom. In plaats van isobutylacetaat kan sec.-butylacetaat worden gebruikt, dat na verdampen samen met azijnzuur naar de oxydatiestap kan worden teruggeleid om daarin betrekkelijk goed selectief tot azijnzuur te worden geoxydeerd waarmee het verbruik aan azijnzuur tijdens de oxydatie wordt gecompenseerd.

Voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding kan elke bekende continue of discontinue vloeistof-vloeistof-

extraktietechniek worden gebruikt waarbij de keuze van de gevolgde techniek afhankelijk is van de uitvoeringsomstandigheden en de terug te voeren hoeveelheden produkt. De extraktie-temperatuur kan variëren van kamertemperatuur tot het kookpunt van de toevoeging voor de extraktie en bedraagt bij voorkeur 20 - 80°C. De gebruikte hoeveelheid toevoeging voor de extraktie bedraagt bij voorkeur 0,5 - 2,5 kg per kg te extraheren oplossing.

Voorbeeld I

A) Oxydatie van p-xyleen en terugwinning van de katalysator uit de geconcentreerde moederloog.

Men bracht in een 2-liter autoclaaf van titaan voorzien van een thermometer, roerder en refluxcondensor 720g azijnzuur dat 0,67g kobaltacetaattetrahydraat bevatte, 1,99g mangaan-acetaattetrahydraat en 1,23 ml waterige oplossing van 40 gew.% waterstofbromide. De oplossing werd onder stikstof verwarmd bij 220°C onder handhaving van de druk op ongeveer 2400 kPa (24 kg/cm²). Nadat de roerder was ingesteld op een snelheid van 600 omw./min. werd 200 ml van een oplossing van 79 gew.% p-xyleen in azijnzuur toegevoegd. Tegelijkertijd werd lucht ingeleid in een zodanige hoeveelheid dat de zuurstofconcentratie in het gespuide gas, dat continu werd afgevoerd om de druk op de beginwaarde van ongeveer 2400 kPa (24 kg/cm²) te handhaven, tot 2 - 2,5 vol.% bedroeg. Na 2 uren werd gekoeld waarna de gevormde tereftaalzuursuspensie uit de autoclaaf werd verwijderd. De suspensie werd gefiltreerd en het residu werd gewassen met azijnzuur en water en daarna in een oven onder vacuum gedroogd bij 100°C. De opbrengst aan p-xyleen bedroeg 94,8%. Het gehalte 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA) bedroeg blijkens polarografische analyse 400 p.p.m.. De produkttransmissie zoals bepaald aan een 15 gew.%'ige oplossing in 2N natriumhydroxyde bij 340 nm, bedroeg 78%.

De van de filtratie afkomstige moederloog werd gedestilleerd tot ongeveer 90% oplosmiddel was verdampt. Het residu werd verder gedestilleerd bij 25°C waarbij zich een neerslag vormde dat hoofdzakelijk bestond uit tereftaalzuur (68 gew.%), p-toluyلزuur (15 gew.%), 4-CBA (10 gew.%) en benzoëzuur (3 gew.%), en bevatte

verder 30 gew.% mangaan en 15 gew.% kobalt afkomstig van de gebruikte katalysator. Het neerslag werd door filtreren verzameld en aan het filtraat, dat het merendeel van de katalysator en ongewenste bijprodukten bevatte, werd 100g p-xyleen toegevoegd. Daarop

5 voltrok zich een scheiding in twee fasen met de in onderstaande tabel A aangegeven samenstelling.

Tabel A

componenten	gew.%		verdeling, %	
	zware fase	lichte fase	zware fase	lichte fase
10 H ₂ O	18,14	-	100	-
p-xyleen	9,79	57,82	1,7	97,3
CH ₃ COOH	67,84	39,40	22	78
15 Co	0,44	0,008	90	10
Mn	1,082	0,0083	95,5	4,5
Br	1,982	0,0189		5,5
organische bijprodukten	0,696	2,738	4	96

20 De zware fase (27,56g), die het merendeel van de katalysator bevatte, werd teruggevoerd naar de oxydatieautoclaaf die werd bedreven zoals beschreven onder B). De azijnzuur en p-xyleen bevattende lichte fase werd verdampt om de vluchtige bestanddelen terug te winnen. Het residu, dat een minimale hoeveelheid katalysator

25 en de bijprodukten bevatte, werd vernietigd.

Zoals uit tabel A blijkt is de werkwijze volgens de uitvinding zeer doeltreffend voor het selectief terugwinnen van nagenoeg de totale hoeveelheid katalysatorcomponenten aanwezig in de zware waterige-azijnzuurfase die slechts 4% van de verontreinigingen bevat en daarom zonder enig bezwaar naar de oxydatieautoclaaf kan

30 worden teruggevoerd. De lichte fase daarentegen bevat praktisch de totale hoeveelheid gevormde verontreinigingen naast een zeer kleine hoeveelheid katalysatorcomponenten.

B) Hergebruik van de teruggewonnen katalysator voor een

35 tweede oxydatie.

De boven onder A) afgescheiden zware fase (27,56g) werd

aangevuld met 0,66g mangaanacetaattetrahydraat, 0,157g kobalt-acetaattetrahydraat en 0,242 ml waterige oplossing van 40 gew.% waterstofbromide, en in de autoclaaf gebracht samen met 700g azijnzuur. Het mengsel werd onder een druk van ongeveer 2400 kPa (24 kg/cm²) verwarmd bij 220°C. Nadat de roerder was ingesteld op een snelheid van 600 omw./min. werd een oplossing van 79 gew.% p-xyleen in azijnzuur met een snelheid van 200 ml/uur toegevoerd. Lucht werd continu ingeleid in een zodanige hoeveelheid dat het spuisgas 2-2,5 vol.% zuurstof bevatte en de druk op ongeveer 2400 kPa (24 kg/cm²) bleef. Na 2 uren werd gekoeld en werd de gevormde tereftaalzuursuspensie uit de autoclaaf verwijderd. De suspensie werd gefiltreerd en het residu werd gewassen met azijnzuur en water en daarna in een oven onder vacuum bij 100°C gedroogd. De opbrengst bedroeg 94,8%. Het gehalte 4-CBA bedroeg 420 p.p.m. en de produkttransmissie bij 340 nm 77%. De opbrengst en kwaliteit van het tereftaalzuur dat aldus met een katalysator bestaande uit ongeveer 80% teruggewonnen katalysator en slechts ongeveer 20% verse katalysator was bereid, waren geheel gelijk aan die van tereftaalzuur bereid met uitsluitend verse katalysator zoals beschreven onder A).

Voorbeeld II (Vergelijkingsvoorbeeld). Hergebruik van de moederloog zonder extractie.

Een oxydatie werd uitgevoerd zoals beschreven in voorbeeld I A) waarbij dezelfde resultaten werden verkregen. De van de filtratie van de tereftaalzuursuspensie afkomstige moederloog werd gedestilleerd om reaktiewater te verwijderen waarbij azijnzuur, katalysatorcomponenten en bijprodukten achterbleven. Na toevoegen van 0,185 ml waterige oplossing van 40 gew.% waterstofbromide om verlies daaraan te compenseren, werd de moederloog (725g) in de autoclaaf gebracht waarna de oxydatie onder dezelfde omstandigheden werd herhaald. Na koelen werd de gevormde tereftaalzuursuspensie gefiltreerd. Het residu werd gewassen en gedroogd. De opbrengst bedroeg 95,4%. Het gehalte 4-CBA bedroeg 750 p.p.m. en de produkttransmissie zoals bepaald aan een 15 gew.%'ige oplossing in 2N kaliumhydroxyde bij 340 nm bedroeg 60%.

Voorbeeld III

Tewerkgaande volgens voorbeeld I werd uit de gevormde suspensie 7,4g vast produkt bestaande uit tereftaalzuur, reactie-
tussenprodukten en een gedeelte van de katalysator gewonnen.

5 Aan de moederloog (filtraat) werd 100g p-xyleen toegevoegd. De
daarop gevormde zware fase (25g) bevatte 66% van de uitgangs-
hoeveelheid mangaan, 74% van de uitgangshoeveelheid kobalt en
85% van de uitgangshoeveelheid broom. Het eerder verkregen vaste
produkt en de zware fase werden verenigd en na toevoegen van
10 0,0796g mangaanacetaattetrahydraat, 0,0737g kobaltacetaattetra-
hydraat en 0,177 ml oplossing van 40 gew.% waterstofbromide in
de autoclaaf gebracht samen met 700g azijnzuur. Een tweede
oxydatie werd uitgevoerd bij 220°C en onder een druk van ongeveer
2400 kPa (24 kg/cm²) onder gelijktijdig toevoeren van lucht in
15 een hoeveelheid van 650 liter/uur en een 79 gew.%'ige oplossing
van p-xyleen in azijnzuur in een hoeveelheid van 200 ml/uur. Na
2 uren werd gekoeld en werd het tereftaalzuur op de eerder be-
schreven wijze gewonnen. De opbrengst na drogen in een oven
onder vacuum bij 100°C bedroeg 96,2%. Het gehalte 4-CBA bedroeg
20 430 p.p.m.. De tereftaalzuurtransmissie zoals bepaald aan een
15 gew.%'ige oplossing in 2N natriumhydroxyde bij 340 nm bedroeg
78%.

Voorbeeld IV

A) Men bracht in een 5-liter autoclaaf van titaan voorzien
25 van een roerder, verwarmingsmantel en refluxcondensor 3,6kg van
een oplossing die 3,35g kobaltacetaattetrahydraat, 9,95g mangaan-
acetaattetrahydraat en 6,15 ml waterige oplossing van 40 gew.%
waterstofbromide. Nadat de lucht was vervangen door stikstof
werd de oplossing onder een druk van ongeveer 2400 kPa (24 kg/cm²)
30 verwarmd bij 220°C onder roeren (600 omw./min.) terwijl 1 liter
oplossing van 79 gew.% p-xyleen in azijnzuur werd toegevoerd
gelijktijdig met lucht in een zodanige hoeveelheid dat de zuur-
stofconcentratie in het spuigas 2-2,5 vol.% bedroeg en de druk
op voornoemde waarde bleef. Na 2 uren werd de autoclaaf gekoeld
35 tot 20°C en werd de gevormde tereftaalzuursuspensie verwijderd.
De suspensie werd gefiltreerd en het vaste produkt werd gewassen

met azijnzuur en water en daarna in een oven gedroogd bij 100°C onder vacuum. Het tereftaalzuur bevatte 420 p.p.m. 4-CBA en vertoonde een transmissie zoals gemeten aan een 15 gew.%'ige oplossing in 2N natriumhydroxyde bij 340 nm van 76%. De opbrengst bedroeg 94,5%.

De moederloog (filtraat) werd verdampt tot ongeveer 90% azijnzuur was verwijderd en daarna gekoeld tot 20°C onder vorming van een neerslag. Het neerslag werd door filtreren verzameld. Aan het filtraat werden 500g isobutylacetaat en 300 ml water toegevoegd waarop zich een scheiding voltrok in een zware en een lichte fase waarvan de samenstelling in onderstaande tabel B is aangegeven.

		Tabel B			
		gew. %		verdeling, %	
15	componenten	zware	lichte	zware	lichte
		fase	fase	fase	fase
	H ₂ O	50,83	13,05	60,32	39,68
	Isobutylacetaat	7	50,8	5,1	94,89
	CH ₃ COOH	40,27	33,26	32,09	67,9
20	Kobalt	0,1711	0,0053	92,69	7,31
	Mangaan	0,3993	0,011	93,36	6,64
	Broom	0,7566	0,0138	95,53	4,47
	IJzer	0,0014	0,0002	73,21	26,79
	4-CBA	0,0476	0,13	12,50	87,5
25	Benzoëzuur	0,192	1	6,99	93,01
	p-toluylylzuur	0,157	1,1	5,28	94,7
	o-ftaalzuur	0,047	0,0667	21,7	78,3
	Tereftaalzuur + isoftaalzuur	0,107	0,31	11,87	88,13
30	tolueen-dicarbon- zuren	0,0167	0,203	3,1	96,9

B)

Aan de onder.A) verkregen zware fase (220g) werden 4,38g mangaanacetaattetrahydraat, 1,072g kobaltacetaattetrahydraat en 1,86 ml waterige oplossing van 40 gew.% waterstofbromide toegevoegd. De oplossing werd samen met 3,5 kg azijnzuur in de auto-

claaflaaf gebracht waarna de oxydatie onder dezelfde omstandigheden als onder A) werd uitgevoerd. De opbrengst bedroeg 94,5%, het gehalte 4-CBA 430 p.p.m. en de transmissie 75%.

Voorbeeld V

5

A)

Voorbeeld IV A) werd herhaald maar met dit verschil dat van de moederloog slechts 50% werd geconcentreerd en daarna gekoeld, gefiltreerd en geëxtraheerd. De overige 50% van de moederloog werd zonder enige behandeling rechtstreeks naar de autoclaaf teruggevoerd voor een tweede oxydatie zoals hierna onder B) beschreven.

10

B)

De onbehandelde moederloog (50%) werd samen met 110g zware fase zoals verkregen door behandelen van de geconcentreerde loog met 250g isobutylacetaat, in de autoclaaf gebracht voor een tweede oxydatie. Na toevoegen van mangaan, kobalt en broom tot de beginconcentraties werd de oxydatie onder dezelfde omstandigheden uitgevoerd. De opbrengst bedroeg 95,2%, het gehalte 4-CBA 550 p.p.m. en de produkttransmissie 72%.

15

20 Voorbeeld VI (continue uitvoering, zie de tekening).

Tewerkgaande volgens voorbeeld IV werd p-xyleen in 30 minuten geoxydeerd waarna het gevormde tereftaalzuur door centrifugeren werd gewonnen en de moederloog werd gedestilleerd tot een resterend watergehalte van 5 gew.%. Hierna werd de ontwaterde moederloog (1000 gew.dln) door een leiding 1 gestuurd. 60% Van de ontwaterde loog (600 gew.dln) stroomde via een leiding 2 terug naar de oxydatiezone terwijl de resterende 40% in een verdamper 3 werd geleid. Aan het bovineinde daarvan werden 327 gew.dln damp die 94,5 gew.% azijnzuur bevatte, onttrokken. Onder uit de verdamper werden 73 gew.dln geconcentreerde hete loog (ongeveer 118°C) via een leiding 4 in een expansievat 5 geleid. Het expansievat was voorzien van een terugvloeiakoeler 6 en een vacuümleiding 7. Met behulp van een vloeistofringpomp werd een vacuüm gecreëerd dat snelle afkoeling van het concentraat tot 40°C en daarmee neerslagvorming teweeg bracht.

25

30

35

In een hydraulische cyloon of hydrocyloon 8 werd een

verdikt produkt 9 dat het neerslag bevatte, afgescheiden van 65 gew.dln opgehelderde vloeistof die via een leiding 10 naar een extraktietank 11 werd geleid. Aan deze extraktietank werden 65 gew.dln isobutylacetaat en 26 gew.dln water via een leiding 5 12 toegevoerd. Daarop voltrok zich een scheiding in een zware en een lichte fase waarvan de samenstelling in onderstaande tabel C is aangegeven.

		Tabel C			
		gew. %		verdeling, %	
10	componenten	zware fase	lichte fase	zware fase	lichte fase
	H ₂ O	37,69	13,01	42	58
	Isobutylacetaat	7,29	50,26	3,5	96,5
	CH ₃ COOH	52,04	34,64	27,3	72,7
15	Co	0,20	0,011	82	18
	Mn	0,47	0,026	82	18
	Br	0,906	0,04	85	15
	Verontreinigingen	0,79	2,01	9	91

20 Van de zware fase die bijna de gehele hoeveelheid terug-
 gewonnen katalysator bevatte, werd 95% zonder verdere behande-
 ling via een leiding 13 naar een verzamelzone 14 geleid en
 vandaar via een leiding 15 naar de oxydatiereaktor. De overige
 5% werd afgevoerd en via een leiding 16 naar een inrichting 17
 25 geleid waarin de zware fase bij een temperatuur van 130°C werd
 verdampt. De damp werd boven uit de inrichting 17 afgevoerd en
 gecondenseerd in een warmteuitwisselaar 18 waarna het concen-
 traat via een leiding 19 naar de verzamelzone 14 werd geleid.
 De lichte fase werd via een leiding 20 naar een destillatie-
 30 kolom 21 geleid en daarin gedestilleerd. Isobutylacetaat en
 azijnzuur werden boven uit de destillatiekolom via een leiding
 22 afgevoerd. Het staartprodukt dat bijna de gehele hoeveelheid
 ongewenste verontreinigingen bevatte werd via een leiding 23
 naar de inrichting 17 geleid. Onder uit de inrichting 17 werd
 35 via een leiding 24 een vast residu afgevoerd dat naar een ver-

brandingsinrichting (niet weergegeven) werd geleid.

Het in de hydrocycloon 8 afgescheiden produkt 9 had de volgende samenstelling:

	<u>gew.%</u>		<u>gew.%</u>	
5	tereftaalzuur	58	benzoëzuur	2
	p-toluyazuur	20	isoftaalzuur	2
	4-CBA	25	andere produkten	2

Van het produkt 9 werd 95% via een leiding 25 naar de verzamelzone 14 geleid. De overige 5% werd via een leiding 26 naar de inrichting 17 geleid waarin de in het produkt achtergebleven vloeistof in damp werd omgezet.

De opbrengst aan het aldus verkregen tereftaalzuur bedroeg 95%, het gehalte 4-CBA 1200 p.p.m. en de transmissie zoals bepaald aan een 15 gew.%'ige oplossing in 2N natriumhydroxyde bij 340 nm 95%.

Voorbeeld VII

Voorbeeld IV werd herhaald maar met dit verschil dat sec.-butylacetaat werd gebruikt in plaats van isobutylacetaat. De verkregen resultaten waren hetzelfde.

20 Voorbeeld VIII (vergelijkingsvoorbeeld)

A)

Men bracht in een 6-liter autoclaaf van titaan voorzien van een roerder en terugvloeikoeler 2,5 kg van een oplossing met de volgende samenstelling:

25		<u>gew. %</u>
	CH ₃ COOH	88
	Co ⁺⁺	0,0180
	Mn ⁺⁺	0,0606
	Br ⁻	0,0944
30	H ₂ O	tot 100

Nadat de roerder was aangezet en de temperatuur op 220°C was gebracht, werden 6,5 kg/uur mengsel van 75 gew.% van voornoemde oplossing en 25 gew.% p-xyleen toegevoerd. Tegelijkertijd werden 6500 N liter/uur lucht ingeleid waardoor de druk een waarde bereikte van ongeveer 2400 kPa (24 kg/cm² abs.) en de zuurstofconcentratie in het gespuide gas een waarde van 3 vol.%.

De oxydatie werd gedurende 10 uren uitgevoerd onder continu afvoeren van de gevormde tereftaalzuursuspensie. De suspensie werd gekoeld en gefiltreerd. Het tereftaalzuur werd gewassen met azijnzuur en water en daarna onder vacuum bij 100°C gedroogd.

5 De opbrengst na 10 uren bedroeg 93,5%. Het produkt bevatte 2100 p.p.m. 4-CBA en vertoonde een transmissie zoals bepaald aan een 15 gew.%'ige oplossing in 2N natriumhydroxyde bij 340 nm van 45%.

B)

10 De moederloog die bij het onder A) filtreren van de suspensie was verkregen, werd gedestilleerd in een ontwateringskolom. Het staartprodukt bestond uit een oplossing in azijnzuur die slechts 3 gew.% water, al het kobalt en al het mangaan en een gedeelte van het broom bevatte. De rest van het broom was
15 in de vorm van onder meer methylbromide met de bij de destillatie gevormde damp ontsnapt.

Vervolgens bracht men in de autoclaaf 2,5 kg verse katalysatoroplossing met de onder A) aangegeven samenstelling en voerde men 6,5 kg/uur mengsel van 75 gew.% ontwaterde moederloog
20 verkregen bij de destillatie onder A) en 25 gew.% p-xyleen continu toe. Aan de moederloog was broom toegevoegd om het verlies bij de eerste oxydatie te compenseren. De oxydatie werd onder de onder A) aangegeven omstandigheden uitgevoerd. De opbrengst aan tereftaalzuur na 10 uren bedroeg 94,5%. Het pro-
25 dukt bevatte dit keer echter 3500 p.p.m. 4-CBA en vertoonde een verlaagde transmissie van maar 30%. Uit een en ander blijkt hoe ongunstig de invloed is van de met de ontwaterde moederloog teruggevoerde verontreinigingen.

Voorbeeld IX

30 De moederloog die bij het onder A) van voorbeeld VIII filtreren van de tereftaalzuursuspensie was verkregen, werd in twee gelijke porties H en K verdeeld. De eerste portie H werd ontwaterd en aangevuld met broom zoals beschreven onder B) van voorbeeld VIII. De tweede portie K werd gedestilleerd tot 90%
35 azijnzuur was verdampt. Het daarbij verkregen residu werd gekoeld tot 25°C waarop zich een neerslag vormde. Het neerslag

werd afgescheiden van de vloeistof die vervolgens in een extraktie-inrichting werd gebracht. In de extraktieinrichting werden isobutylacetaat en water geïnjecteerd in hoeveelheden overeenkomend met een gewichtsverhouding vloeistof:isobutylacetaat:water van 1:1,5:0,5. Bijna onmiddellijk vormden zich twee fasen waarvan de samenstelling in onderstaande tabel D is aangegeven.

Tabel D					
		gew. %		verdeling, %	
10	componenten	zware fase	lichte fase	zware fase	lichte fase
	Water	57,46	11,04	44	56
	Azijnzuur	33,99	26,38	16,27	83,03
15	Isobutylacetaat	4,79	59,67	1,20	98,80
	Kobalt	0,1990	0,0007	97,70	2,30
	Mangaan	0,6768	0,0056	94,76	5,24
	Broom	0,8058	0,0339	85	15
	Organische verontreinigingen	2,080	2,870	9	91

20 De zware fase die de katalysator vrij van verontreinigingen bevatte, werd gemengd met de niet geëxtraheerde portie H van de moederloog. Nadat het verlies aan katalysatorcomponenten was gecompenseerd werd opnieuw een voedingsmengsel met 25 gew. % p-xyleen gevormd waarna de oxydatie onder dezelfde omstandigheden werd herhaald. De opbrengst aan tereftaalzuur na 10 uren bedroeg 94%. Het gehalte 4-CBA bedroeg 2400 p.p.m. en de transmissie 45%. Hieruit blijkt, dat ook gunstige resultaten worden verkregen wanneer zelfs meer dan 90% van het gebruikte kobalt en mangaan naar de oxydatiestap worden teruggevoerd zonder dat de kobalt en mangaanverbindingen zijn verbrand of behandeld met bijvoorbeeld zuren, basen of ionenuitwisselaarharsen.

Voorbeeld X

35 Voorbeeld IX werd herhaald maar met dit verschil dat in plaats van isobutylacetaat p-xyleen werd gebruikt in een hoeveelheid overeenkomend met een gewichtsverhouding zware fase:p-xyleen:

water van 1:1,4:0,1. De opbrengst aan tereftaalzuur na 10 uren bedroeg 94%. Het produkt bevatte 2350 p.p.m. 4-CBA en vertoonde een transmissie van 45%. De samenstelling van de zware fase en lichte fase is in onderstaande tabel E aangegeven.

5

		Tabel E			
		gew. %		verdeling, %	
	componenten				
		zware fase	lichte fase	zware fase	lichte fase
10	Water	19,07	0,955	80,29	19,71
	CH ₃ COOH	60,92	24,72	33,45	66,55
	p-xyleen	5,73	64,93	1,77	98,23
	Kobalt	0,197	0,0005	98,77	1,23
	Mangaan	0,647	0,0015	98,88	1,12
15	Broom	0,785	0,029	84,70	15,30
	Organische verontreinigingen	2,2	3,0	13	87

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het terugwinnen van een katalysator voor de bereiding van tereftaalzuur uit tenminste een gedeelte van de moederloog verkregen bij het winnen van tereftaalzuur uit de gevormde suspensie, waarbij tenminste een gedeelte van de azijnzuur bevattende moederloog wordt ontwaterd en geconcentreerd tot 70 - 90% azijnzuur is verdampt, met het kenmerk, dat, de ontwaterde en geconcentreerde moederloog wordt gekoeld tot een temperatuur lager dan 60°C zodat een vaste fase precipiteert die wordt afgescheiden van de organische verontreinigingen bevattende vloeistoffase en voor tenminste een deel naar de oxydatiezone wordt teruggevoerd, en dat de vloeistoffase wordt ge-extraheerd met water of met een mengsel van water en azijnzuur bij aanwezigheid van p-xyleen, isobutylacetaat en/of sec.-butylacetaat waarbij zich een zware fase afscheidt die naar de oxydatiezone wordt teruggevoerd.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de extractie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van isobutylacetaat.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de extractie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van sec.-butylacetaat.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de extractie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van p-xyleen.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hoeveelheid moederloog die wordt ontwaterd, geconcentreerd, gekoeld, gescheiden in een vaste en een vloeistoffase welke vloeistoffase wordt geëxtraheerd, ten hoogste 40% van de totale hoeveelheid moederloog bedraagt.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de extractie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van de toevoeging in een hoeveelheid van 0,5 - 2,5 keer de hoeveelheid ontwaterde, geconcentreerde en gekoelde moederloog die na afzondering van een vaste fase wordt geëxtraheerd.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de extractie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 20 - 80°C.

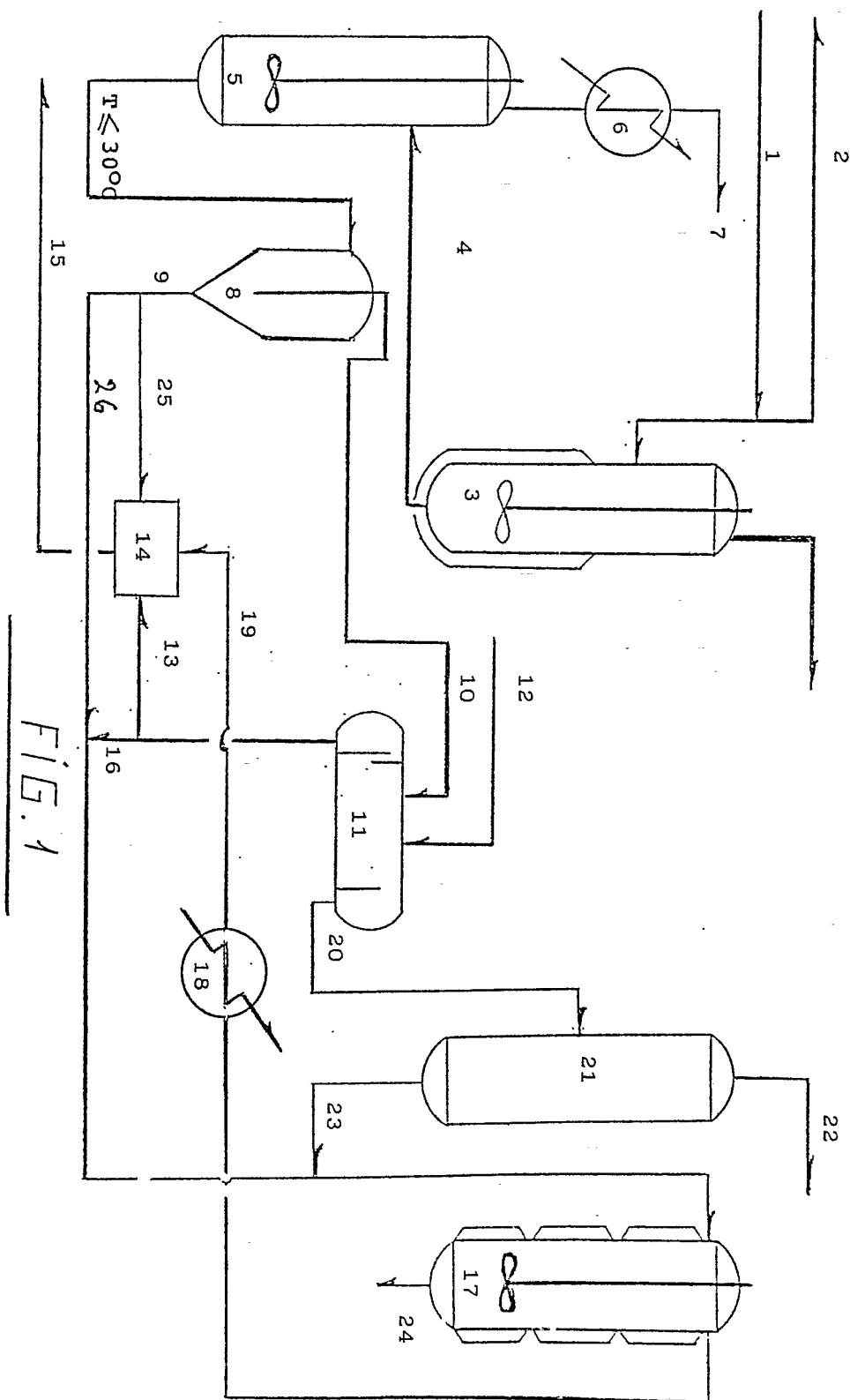
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de bij de extractie gevormde zware fase voor tenminste 95% rechtstreeks naar de oxydatiezone wordt teruggevoerd en dat de rest wordt afgevoerd.

5 9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vaste fase die zich bij koelen van de ontwaterde en geconcentreerde moederloog heeft afgescheiden, bij voorkeur als een verdikt produkt in een hydrocycloon, voor tenminste 50% rechtstreeks naar de oxydatiezone wordt teruggevoerd en dat de
10 rest wordt afgevoerd.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de ontwaterde en geconcentreerde moederloog door verdampen onder vacuum wordt gekoeld tot een temperatuur van 15 - 50°C.

15 11. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat p-xyleen, isobutylacetaat en/of sec.-butylacetaat als een mengsel met water is of zijn toegevoegd.

12. Werkwijzen zoals beschreven in de beschrijving en voorbeelden.



B.2816

8100192

MONTEDISON S.p.A. te Milaan, Italië