



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLIKATIENUMMER : 1008546A4  
 INDIENINGSNUMMER : 09400702  
 Internat. klassif. : C07C  
 Datum van verlening : 04 Juni 1996

**De Minister van Economische Zaken,**

Gelet op het verdrag van Parijs van 20 Maart 1883 tot bescherming van de industriële eigendom;

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien inzonderheid artikel 22;  
 Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 26 Juli 1994 te 10u05

**BESLUIT :**

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : JOINT-STOCK COMPANY OF RESEARCH AND DESIGN INSTITUTE OF MONOMERS (AO NIPIM); SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD Prospect Lenina 106A, RU-300600 TULA (FEDERATION DE RUSSIE); San 222-2, Dokgod-ri, Daesan-up, Seosan-gun, Chungcheongnam-do 352-870 (REPUBLIEK KOREA)

vertegenwoordigd door : DONNE Eddy, BUREAU M.F.J. BOCKSTAEL, Arenbergstraat, 13 - B 2000 ANTWERPEN.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : PRODUKTIEWERKWIJZE VOOR HOOGZUIVERE ISOMEREN MET BENZEENDIKARBONZUUR.

VOORRANG(EN) 28.09.93 RU RUA93046190 28.09.93 RU RUA93046191

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 04 Juni 1996  
 BIJ SPECIALE MACHTIGING :

**L. WUYTS  
 ADVISEUR**

Produktiewerkwijze voor hoogzuivere isomeren met benzeendikarbonzuur.

**Technisch domein**

5 Deze uitvinding heeft betrekking op een organische synthese, meer bepaald op een verbeterd procédé om hoogzuivere benzeendikarbonzuur-isomeren te produceren met inbegrip van tereftaalzuur(TA), isoftaalzuur(IA) en ftaalzuur(PA), die de meest belangrijke monomeren en  
10 tussenprodukten zijn in een polymeerchemie voor plastic, scheikundige vezel, folie, lakken en kleurmiddelen.

**Achtergrondidee**

Tereftaalzuur is nuttig als basismateriaal voor het  
15 produceren van polyesterfolie en -vezels en wordt gewoonlijk geproduceerd door middel van het zogenaamd SD-procédé waarin paraxyleen wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof in de aanwezigheid van katalysators die zware metalen in een azijnzuuroplosmiddel bevatten.  
20 Daar echter het tereftaalzuur geproduceerd door middel van het SD-procédé een grote hoeveelheid (1000-3000 ppm) 4-carboxybenzaldehyde (hierna genoemd "4-CBA") bevat, is het geen geschikt basismateriaal om polyesterfolie en -vezels te produceren.

25 Daarom werd een werkwijze toegepast waarin tereftaalzuur reageert met methanol om dimethyltereftalaat te vormen dat gemakkelijk te zuiveren is, en na deze zuivering reageert het dimethyltereftalaat met glykol om polyester  
30 te produceren. Een alternatieve werkwijze die veel meer wordt gebruikt om tereftaalzuur te zuiveren omvat de volgende fasen: oplossen van tereftaalzuur in water bij hoge temperatuur en druk, behandelen van de verkregen oplossing met waterstof over katalysators met edele

metalen zoals palladium om hoogzuiver tereftaalzuur te  
bekomen dat minder dan 25 ppm 4-CBA bevat. Maar de  
gekende procédés hebben nadelen; de eerstgenoemde  
werkwijze produceert methanol tijdens de voorbereiding  
5 van polyester en de laatste werkwijze vereist twee aparte  
installaties, elk voor oxyderen en voor zuiveren, omdat  
de voorwaarden voor oxydatie en zuivering, bijvoorbeeld  
oplosmiddel, katalysator en bewerkingsvoorwaarden van  
elkaar verschillen.

10

Tot nu toe, werden verschillende werkwijzen voorgesteld  
om problemen bij deze traditionele procédés te vermijden.

Werkwijzen werden voorgesteld om tereftaalzuur te  
15 produceren zonder beperkende zuiveringsfase waarin  
paraxyleen wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof via  
4 opeenvolgende fasen in de aanwezigheid van een kobalt-  
mangaan-bromiumkatalysator in azijnzuur. [USP 4772748, JP  
62-270548A en JP 63-23982B] Volgens deze werkwijzen wordt  
20 de paraxyleen in de eerste oxydatiefase geoxydeerd bij  
180-230°C gedurende 40-150 minuten met meer dan 95%  
konversie; in de tweede oxydatiefase wordt geoxydeerd bij  
een temperatuur lager dan die in het eerste reaktievat  
bij 2-30°C gedurende 20-90 minuten; in de derde  
25 oxydatiefase wordt geoxydeerd bij 235-290°C gedurende 10-  
60 minuten; en ten slotte in de vierde oxydatiefase wordt  
geoxydeerd bij 260°C. Daar de TA geproduceerd volgens  
deze werkwijze 0,027% 4-CBA bevat, kan het niet  
onmiddellijk worden gebruikt om polyestervervezels en -folie  
30 te produceren. Bovendien, heeft de voornoemde werkwijze  
verschillende nadelen: a) daar de hoge temperatuur (ca.  
260°C), gebruikt om de onzuiverheden in de derde en  
vierde oxydatiefase te oxyderen, ook oxydatie van het  
azijnzuuroplosmiddel veroorzaakt, is de werkwijze

technologisch en economisch gezien ongeschikt; b) de vrij lange reaktietijd in de eerste oxydatiefase vermindert de efficiëntie van de werkwijze; en c) de hoeveelheid 4-CBA in de TA als een onzuiverheid is nog hoog (0,027%).

5

Dienovereenkomstig, is de voornoemde werkwijze nadelig doordat de efficiëntie van het procédé relatief laag is en minder gezuiverd TA wordt geproduceerd vergeleken met de traditionele werkwijze die gebruik maakt van de  
10 beperkende zuiveringsfase.

Een andere werkwijze wordt voorgesteld waarin paraxyleen wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof in de aanwezigheid van verbindingen met zware metalen en een  
15 bromiumverbinding in een azijnzuurmedium met een konversie van meer dan 90%, daarna wordt het bekomen mengsel gebroken bij 140-230°C in de moleculaire zuurstofatmosfeer om de gemiddelde diameter van tereftaalzuurdeeltjes met meer dan 20% (de eerste  
20 zuiveringsfase) te verminderen, gevolgd door de tweede fase waarin de suspensie verkregen uit de eerste zuiveringsfase wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof bij een temperatuur van ten minste 10°C hoger dan die van de vorige fase en tussen 180 en 300°C.[JP 57-212881A] De  
25 werkwijze geeft puur TA dat onmiddellijk kan worden gebruikt voor de polymerisatie.

De werkwijze vereist echter een aparte uitrusting voor de breking van het tereftaalzuur, bijvoorbeeld een agitator  
30 met hoge rotatiesnelheid. Bovendien, is het moeilijk om hoogzuiver tereftaalzuur te produceren dat 4-CBA van minder dan 0,0025% bevat.

Verder, werd een andere werkwijze voorgesteld waarin de

ruwe produktsuspensie, geproduceerd door middel van katalytische oxydatie vanuit de vloeistoffase van paraxyleen, wordt behandeld met moleculaire zuurstof in een azijnzuurmedium in de aanwezigheid van een katalysator samengesteld uit verbindingen van kobalt, mangaan, chromium, cerium, lood of mengsels daarvan, waarbij de hoeveelheid van voornoemde katalysator 0,01-5,0% is van het gewicht van TA dat moet worden gezuiverd. [Duitsland Pat. Nr. 1270030] De werkwijze heeft nadelen doordat, aangezien de behandeling wordt uitgevoerd bij een temperatuur van wel 250°C gedurende 1 uur, het azijnzuur zowel als de onzuiverheden worden geoxydeerd.

Dienovereenkomstig bestond de behoefte aan een verbeterde werkwijze om hoogzuivere benzeendikarbonzuur-isomeren te produceren zonder bijkomende katalytische zuiveringsfase.

#### Uiteenzetting van de Uitvinding

Aldus heeft de uitvinding betrekking op een procédé om hoogzuivere benzeendikarbonzuur-isomeren te produceren zonder een bijkomende katalytische beperkende zuiveringsfase, die bestaat uit (a) een oxydatiefase waarin xyleenisomeer wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan, bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur; en (b) een extractie-/postoxydatiefase waarin het oxydatieproduct wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek wordt opnieuw gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden erin

te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met dit katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming, elk van deze oxydatie- en extractie-/postoxydatiefasen wordt daarbij telkens een of twee keer uitgevoerd, op voorwaarde dat een of beide van voornoemde fasen twee keer worden uitgevoerd.

Verder heeft de uitvinding betrekking op een procédé om hoogzuivere benzeendikarbonzuur-isomeren te produceren zonder bijkomende katalytische beperkende zuiveringsfase, die bestaat uit (a) de eerste oxydatiefase waarin xyleenisomeer wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan, bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur; (b) de tweede oxydatiefase waarin het produkt uit de eerste oxydatiefase opnieuw wordt geoxydeerd met voornoemd katalysatorsysteem; en (c) de eerste extractie-/postoxydatiefase waarin het produkt van de tweede oxydatiefase wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden erin te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met dit katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming.

30

Verder heeft de uitvinding betrekking op een procédé om hoogzuiver benzeendikarbonzuur-isomeren te produceren zonder bijkomende katalytische beperkende zuiveringsfase, die bestaat uit (a) de eerste oxydatiefase waarin

xyleenisomeer wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan, bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur; (b) de tweede oxydatiefase waarin het produkt uit de eerste oxydatiefase opnieuw wordt geoxydeerd met voornoemd katalysatorsysteem; (c) de eerste extraktie-/postoxydatiefase waarin het produkt uit de tweede oxydatiefase wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden erin te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming; en (d) de tweede extraktie-/postoxydatiefase waarin het produkt uit de eerste extraktie-/postoxydatiefase wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden erin te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming.

Verder heeft de uitvinding betrekking op een procédé om hoogzuiver benzeendikarbonzuur-isomeren te produceren zonder bijkomende katalytische beperkende zuiveringsfase, die bestaat uit (a) de eerste oxydatiefase waarin xyleenisomeer wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid

van een katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan, bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur; (b) de eerste extraktie-/postoxydatiefase

5 waarin het produkt uit de eerste oxydatiefase wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur--isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden

10 erin te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming; en (c) de

15 tweede extraktie-/postoxydatiefase waarin het produkt uit de eerste extraktie-/postoxydatiefase wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden erin te

20 extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming.

25 Volgens het procédé van de uitvinding, een oxydatiefase waarin xyleenisomeer wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan, bromium en ten minste één gekozen uit

30 nikkel, chromium, zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur, een of twee keer uitgevoerd en een extraktie-/postoxydatiefase waarin het oxydatieprodukt wordt gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld

door toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch  
karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden  
erin te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus  
verkrege suspensie wordt een of twee keer geoxydeerd met  
5 voornoemd katalysatorsysteem, op voorwaarde dat een of  
beide van voornoemde fasen twee keer wordt uitgevoerd.

Het procédé volgens de uitvinding kan worden samengevat  
als Werkwijze 1 waarin de oxydatiefase twee keer wordt  
10 uitgevoerd en de extractie-/postoxydatiefase één keer  
wordt uitgevoerd, Werkwijze 2 waarin de oxydatiefase twee  
keer wordt uitgevoerd en de extractie-/postoxydatiefase  
twee keer wordt uitgevoerd, Werkwijze 3 waarin de  
oxydatiefase één keer wordt uitgevoerd en de extractie-  
15 /postoxydatiefase twee keer wordt uitgevoerd.

De hier gebruikte term "extractie-/postoxydatiefase" is  
een procédé dat bestaat uit een extractiefase waarin het  
produkt van de eerste of tweede oxydatiefase wordt  
20 gekristalliseerd om een koek van ruw benzeendikarbonzuur-  
isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door  
toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch  
karbonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden  
erin te extraheren in het oplosmiddel en een oxydatiefase  
25 waarin de suspensie verkregen uit de extractiefase wordt  
geoxydeerd met een katalysatorsysteem. Volgens de uit-  
vinding, is het katalysatorsysteem gebruikt in deze  
oxydatiefase (postoxydatiefase) hetzelfde als dat ge-  
bruikt in de eerste of tweede oxydatiefase.

30

Hierna zullen de werkwijzen volgens de uitvinding in  
detail worden beschreven.

De xyleenisomeren die worden gebruikt als basismateriaal

in de werkwijzen van deze uitvinding kunnen ortho-, metha- en para-isomeren bevatten en deze isomeren geven overeenkomstige carboxybenzaldehydes (hierna genoemd "CBA") als onzuiverheden in de oxydatiefase. Zodat, als  
5 para-, metha- of ortho-xyleen wordt gebruikt als een basismateriaal, respektievelijk 4-CBA, 3-CBA of 2-CBA worden geproduceerd.

Overeenkomstig het procédé van de uitvinding wordt een  
10 reaktiemengsel samengesteld uit xyleenisomeer, lager alifatische karbonzuren en katalysators verwarmd tot een temperatuur boven 150°C en lager dan de temperatuur van de eerste oxydatiereactie en wordt daarna toegevoegd in het eerste oxydatiereactievat met een lineaire snelheid  
15 van 6-30 m/s in een richting tegengesteld aan de rotatierichting van de vloeistof in het reaktievat.

De oxydatiereactie wordt uitgevoerd in een lager alifatisch karbonzuur door gebruik te maken van moleculaire  
20 zuurstof of een moleculaire zuurstof die gas bevat bij 150-230°C gedurende ongeveer 20-60 minuten in de aanwezigheid van een katalysatorsysteem bestaande uit kobalt-mangaan-bromium en een of meer gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium.

25 Als moleculaire zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat, gebruikt in deze uitvinding, wordt zuurstof of lucht gebruikt, en een mengsel van lucht en het ontluchttingsgas van de eerste oxydatie wordt gebruikt in  
30 de tweede oxydatie of in de eerste of tweede extractie-/postoxydatie.

Een lager alifatisch karbonzuur, gebruikt als medium en als een extractie-oplosmiddel in de werkwijze van deze

uitvinding, kan een alifatisch zuur met 1 tot 6 koolstofatomen bevatten, bijvoorbeeld azijnzuur, butaanzuur, pentaanzuur of hexaanzuur, en azijnzuur heeft de voorkeur.

5

Het katalysatorsysteem gebruikt overeenkomstig de uitvinding bestaat voornamelijk uit kobalt, mangaan en bromium, en bevat verder een of meer zware metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium of cerium. Het voorbeeld van kobaltverbindingen kan, zonder beperkend te zijn, kobaltacetaat of kobaltnaftenaat bevatten. Het voorbeeld van mangaanverbindingen kan, zonder beperkend te zijn, mangaanacetaat of mangaannaftenaat bevatten. Het voorbeeld van bromiumverbindingen kan, zonder beperkend te zijn, natriumbromide of tetrabromoethaan, of een mengsel van bromiumverbindingen en chloorverbindingen bevatten in een verhouding van 1 : 0,001 - 0,5 in termen van bromium en chloor. De chloorverbindingen kunnen, zonder beperkend te zijn,  $ZrOCl_2$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  of zoutzuur bevatten, en kunnen worden toegevoegd op zichzelf of in een zoutvorm met zirkonium of nikkel dat wordt gebruikt als een component van het katalysatorsysteem.

Het zware metaal gebruikt als een component van het katalysatorsysteem volgens de uitvinding kan in de vorm van een zout zijn dat kan worden opgelost in een lager alifatisch karbonzuur, in het bijzonder azijnzuur, en bij voorkeur in de vorm van acetaat. De verhouding van elk der componenten van de katalysator varieert overeenkomstig de verschillende oxydatiefasen zoals hierna beschreven.

30

In het geval waarin de oxydatiefase twee keer wordt uitgevoerd, wordt de suspensie verkregen uit de eerste

oxydatiefase geoxydeerd gedurende 10 - 30 minuten door gebruik te maken van hetzelfde katalysatorsysteem als dat gebruikt in de eerste oxydatie, een ontluchttingsgas uit de eerste oxydatiereactie, lucht en een reflux van de  
5 kristallisatiefase na de tweede oxydatie.

Tijdens de extraktie-/postoxydatiefase wordt het oplosmiddel in de suspensie vervangen door een nieuw oplosmiddel gevolgd door verwarming (Extraktiefase). De  
10 verwarming wordt uitgevoerd om de onzuiverheden in de suspensie te extraheren. Na verwarming wordt de suspensie die de geëxtraheerde onzuiverheden bevat gekoeld en geoxydeerd met hetzelfde katalysatorsysteem als dat gebruikt in de oxydatiefase. (Postoxydatiefase) De  
15 extraktie-/postoxydatie mag één of twee keer worden uitgevoerd.

De extraktie-/postoxydatiefase overeenkomstig de uitvinding zal hierna meer gedetailleerd worden beschreven.

20

In het extraktie-/postoxydatieprocédé wordt de suspensie van ruwe benzeendikarbonzuur-isomeren verkregen uit de eerste of tweede oxydatiefase afgescheiden om een koek te vormen, en de koek wordt opnieuw gespoeld met het lager  
25 alifatisch karbonzuur dat is bekomen nadat de koek van de suspensie verkregen uit de extraktie-/postoxydatiefase werd geïsoleerd of gewassen. Na opnieuw spoelen wordt de aldus verkregen suspensie behandeld door verwarming bij een temperatuur van 200-280°C gedurende 5-60 minuten om  
30 toluenzuur en CBA, die als onzuiverheden voorkomen in de benzeendikarbonzuur-isomeerkristallen te extraheren. In dat geval moet het alifatisch karbonzuur gerecycleerd uit de isolatie- of wasfase om de koek opnieuw te spoelen worden gebruikt in dusdanige hoeveelheid dat meer dan 60%

van het lager alifatisch karbonzuur dat voorkomt in de suspensie van de overige oxydatiefase erdoor kan worden vervangen.

5 De aldus aldus verkregen suspensie met onzuiverheden van de extractie door verwarming wordt onderworpen aan oxydatie door gebruik te maken van het katalysatorsysteem en moleculaire zuurstof met gas bij een temperatuur 2-80°C lager dan de temperatuur van de extractie gedurende  
10 10-30 minuten en de aldus verkregen suspensie wordt geïsoleerd en gewassen.

De voornoemde extractie-/postoxydatiefase kan één of twee keer worden uitgevoerd en derhalve zullen de samenstelling en concentratie van het katalysatorsysteem, waarvan  
15 de bron het lager alifatisch karbonzuur is, gebruikt om opnieuw te spoelen, en de concentratie van de onzuiverheid in het ruw benzeendikarbonzuur uit elke oxydatiefase, verschillen. Maar in een aantal gevallen zal hoogzuiver benzeendikarbonzuur dat minder dan 0,0025%  
20 carboxybenzaldehyde bevat uiteindelijk worden geproduceerd en daarvoor moet ten minste één of beide oxydatie- en extractie-/postoxydatiefasen twee keer worden uitgevoerd.

25 De reactievoorwaarden voor de voornoemde Werkwijzen 1, 2 en 3 zullen hierna meer gedetailleerd worden besproken.

In Werkwijze 1 heeft het katalysatorsysteem, gebruikt in  
30 de postoxydatiefase een verhouding van [Mt], een concentratie van zwaar metaal toegevoegd aan een kobalt-mangaan-bromiumverbinding tot [Co+Mn], een concentratie van kobalt plus mangaan van 1 : 0,01-0,2 en de totale concentratie van toegevoegd(e) zwaar (zware) metaal

(metalen) is 50-300 ppm. De concentratie zware metalen gebruikt in de eerste oxydatie: tweede oxydatie: eerste extractie-/postoxydatie is 1 : 0,5-0,9: 0,05-0,20. Het oplosmiddel gebruikt om de koek uit de tweede oxydatiefase opnieuw te spoelen wordt gerecycleerd uit de wasfase, gebruikt om de koek uit de eerste extractie-/postoxydatiefase te wassen. Het gerecycleerde oplosmiddel moet in dusdanige hoeveelheid worden gebruikt dat ten minste 60% van het lager karbonzuur dat voorkomt in de suspensie verkregen uit de tweede oxydatiefase erdoor kan worden vervangen.

Waar Werkwijze 1 wordt gebruikt om hoogzuiver benzeendikarbonzuur te produceren, is de concentratie CBA, die als onzuiverheid voorkomt in de ruwe benzeendikarbonzuren uit de eerste oxydatie, tweede oxydatie en eerste extractie-/postoxydatie respectievelijk 0,06-0,16%, 0,03-0,08% en minder dan 0,0025%.

In Werkwijze 2 is de verhouding van [Co+Mn] tot [Mt] 1:0,01-0,2 en de totale concentratie van toegevoegd(e) zwaar (zware) metaal (metalen) 30-200 ppm. De concentratie zware metalen gebruikt in de eerste oxydatie: tweede oxydatie: eerste extractie-/postoxydatie; tweede extractie-/postoxydatiefase is 1 : 0,5-0,9: 0,1-0,3: 0,05-0,20. Het oplosmiddel gebruikt om de koek uit de tweede oxydatiefase opnieuw te spoelen, wordt gerecycleerd uit de isolatiefase, gebruikt om de koek uit de tweede extractie-/postoxydatiefase te isoleren. Het gerecycleerde oplosmiddel moet in dusdanige hoeveelheid worden gebruikt dat ten minste 60% van het lager karbonzuur dat voorkomt in de suspensie verkregen uit de tweede oxydatiefase erdoor kan worden vervangen. Het oplosmiddel gebruikt om de koek van de eerste ekstrak-

tie-/postoxydatiefase opnieuw te spoelen, wordt gerecycleerd uit de wasfase, gebruikt om de koek uit de tweede extraktie-/postoxydatiefase te wassen. Het gerecycleerde oplosmiddel moet in dusdanige hoeveelheid worden gebruikt dat ten minste 60% van het lager 5 karbonzuur dat voorkomt in de suspensie verkregen uit de eerste extraktie-/postoxydatiefase erdoor kan worden vervangen. De voornoemde recycling van het oplosmiddel gebruikt om onzuiverheden te extraheren verbetert de 10 gebruiksefficiëntie van het oplosmiddel en maakt het aldus mogelijk het verlies aan oplosmiddel tot een minimum te beperken.

Waar Werkwijze 2 wordt gebruikt om hoogzuiver 15 benzeendikarbonzuur te produceren, is de concentratie CBA die voorkomt als onzuiverheid in de ruwe benzeendikarbonzuren uit de eerste oxydatie, tweede oxydatie, eerste extraktie-/postoxydatie en tweede extraktie-/postoxydatie respectievelijk 0,1-0,4%, 0,05- 20 0,15%, 0,01-0,03% en minder dan 0,0025%.

In Werkwijze 3 is de verhouding van [Co+Mn] tot [Mt] 1:0,01-0,2 en de totale concentratie van toegevoegd(e) zwaar (zware) metaal (metalen) 40-300 ppm. De 25 concentratie zware metalen gebruikt in de eerste oxydatie: eerste extraktie-/postoxydatie; tweede extraktie-/postoxydatie is 1 : 0,05-0,5: 0,05-0,2. Het oplosmiddel, gebruikt om de koek uit de eerste oxydatiefase opnieuw te spoelen, wordt gerecycleerd uit de isolatie- 30 tiefase, gebruikt om de koek uit de tweede extraktie-/postoxydatiefase te isoleren. Het gerecycleerde oplosmiddel moet in dusdanige hoeveelheid worden gebruikt dat ten minste 60% van het lager karbonzuur dat voorkomt in de suspensie verkregen uit de eerste oxydatiefase

erdoor kan worden vervangen. Het oplosmiddel, gebruikt om de koek van de eerste extraktie-/ postoxydatiefase opnieuw te spoelen, wordt gerecycleerd uit de wasfase gebruikt om de koek uit de tweede extraktie-/postoxydatiefase te wassen. Het gerecycleerde oplosmiddel moet in 5 dusdanige hoeveelheid worden gebruikt dat ten minste 60% van het lager koolzuur dat voorkomt in de suspensie verkregen uit de eerste extraktie-/postoxydatiefase erdoor kan worden vervangen.

10

Waar Werkwijze 3 wordt gebruikt om hoogzuiver benzeendikarbonzuur te produceren, is de concentratie CBA dat voorkomt als onzuiverheid in de ruwe benzeendikarbonzuren uit de eerste oxydatie, eerste 15 extraktie-/postoxydatie en tweede extraktie-/postoxydatie respectievelijk 0,04-0,15%, 0,01-0,05% en minder dan 0,0025%.

Het is mogelijk een keuze te maken tussen de voornoemde 20 Werkwijzen 1, 2 of 3 met het oog op installatiekosten en een verlies aan reaktiebestanddeel en oplosmiddel. Dat wil bijvoorbeeld zeggen, dat wanneer men de installatiekost wil verminderen, Werkwijze 1 waarin de concentratie van de gebruikte katalysator relatief hoog 25 is bij voorkeur wordt gekozen en dat wanneer men het verlies van xyleenisomeren en lager alifatische karbonzuren door de oxydatie wil verminderen, Werkwijze 2 waarin de oxydatiefase wordt uitgevoerd onder milde voorwaarden bij voorkeur wordt gekozen. Verder wordt bij 30 voorkeur Werkwijze 3 gekozen wanneer een redelijke kostprijs en verlies aan reaktiebestanddeel en oplosmiddel is vereist.

De belangrijkste kenmerken en voordelen van deze uitvin-

dingen zijn de volgende:

- 1) De extraktie-/postoxydatiefase waarin het gerecycleerde oplosmiddel wordt gebruikt om onzuiverheden te extraheren door verwarming maakt het mogelijk de  
5 onzuiverheden selektief te oxyderen terwijl geen oxydatie van het oplosmiddel wordt veroorzaakt.
- 2) Tijdens de voorbereiding van benzeendikarbonzuur die in het totaal drie tot vier oxydatiefasen omvat, is het mogelijk benzeendikarbonzuur-isomeren selektief te  
10 oxyderen bij een gematigde temperatuur met hoge opbrengst door een geschikte concentratie van een verbeterd katalysatorsysteem te gebruiken, samengesteld uit kobalt, mangaan en bromium samen met één of meer bijkomende metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium  
15 in elke oxydatiefase zodat de oxydatiefase die de snelheid beperkt waarmee toluenezuur-isomeren en CBA worden geoxydeerd tot benzeendikarbonzuur kan worden versneld terwijl de bijreactie die een hoog molekulair gewicht gekleurde organische verbindingen produceert kan  
20 worden vermeden.
- 3) De nieuwe methode waarbij het reaktiemengsel tegen een hoge lineaire snelheid van 6-30 m/s in de reaktor wordt toegevoegd geeft een snelle en bijna homogene verdeling van het reaktiemengsel over de reaktiezone. En  
25 voorafgaand verwarmen van het reaktiemengsel tot een temperatuur tussen 150°C en de temperatuur van de oxydatiereactie kan de temperatuurgradiënt in de reaktiezone elimineren en zorgt voor een standvastige reactie over het totale reaktievolume in combinatie met  
30 de snelle vermenging van het reaktiemengsel. Dit maakt het ook mogelijk het verlies aan lager alifatische karbonsuren, gebruikt als een oplosmiddel, te verminderen door de oxydatie ervan.

Deze kenmerken en voordelen van deze uitvinding maken het mogelijk hoogzuiver benzeendikarbonzuur-isomeer te produceren met een kleurindex van niet meer dan 10°H en die minder dan 0,0025% CBA-isomeer bevat, een belangrijke  
5 onzuiverheid, terwijl het verlies van oplosmiddel tot een minimum wordt beperkt.

**Korte beschrijving van de tekeningen**

10 Figuur 1 toont een stroomschema van het procédé volgens de uitvinding waarin de oxydatiefase twee keer wordt uitgevoerd en daarna de extractie-/postoxydatiefase één keer wordt uitgevoerd. (Werkwijze 1)

15 Figuur 2 toont een stroomschema van het procédé volgens de uitvinding waarin de oxydatiefase twee keer wordt uitgevoerd en daarna de extractie-/postoxydatiefase twee keer wordt uitgevoerd. (Werkwijze 2)

20 Figuur 3 toont een stroomschema van de werkwijze volgens de uitvinding waarin de oxydatiefase één keer wordt uitgevoerd en daarna de extractie-/postoxydatiefase twee keer wordt uitgevoerd. (Werkwijze 1)

**Beste manier om de uitvinding uit te voeren**

25 De huidige uitvinding zal meer gedetailleerd worden uitgelegd aan de hand van de volgende, niet-beperkende voorbeelden. In de voorbeelden worden alle metalen gebruikt in de vorm van acetaat en het bromium is in de vorm van hydrobroomzuur, en de "%" is in gewicht, behalve  
30 wanneer anders aangegeven.

Voorbeelden 1 tot 9 en vergelijkende voorbeelden 1 tot 7  
(Werkwijze 1: oxydatiefase wordt twee keer uitgevoerd en daarna wordt de extractie-/postoxydatiefase één keer

uitgevoerd)

Voorbeeld 1

5 Een reaktiemengsel werd voorbereid in een vat gemaakt van titanium, uitgerust met een mengapparaat en een verwarmingsmantel. De samenstelling van het reaktiemengsel was 17% p-xyleen(1734<sup>kg</sup>), 80,63% azijnzuur, 2% water, 732 ppm kobalt, 588 ppm mangaan, 70 ppm nikkel en 2270 ppm bromium.

10

Het reaktiemengsel werd in de verwarmmer gebracht door gebruik te maken van een centrifugale pomp en verwarmd tot 160°C. Het voorverwarmde mengsel werd met een lineaire snelheid van 20m/s toegevoegd door 4  
15 spuitopeningen in de oxydatiereaktor(V=10m<sup>3</sup>) uitgerust met twee parallelle turbinemengapparaten geïnstalleerd in een gemeenschappelijke schacht. De oxydatie werd uitgevoerd bij 198°C en 18kg/cm<sup>2</sup> gedurende 40 minuten.

20

Het produkt uit de eerste oxydatie werd in de tweede oxydatiereaktor gebracht en behandeld met de reflux van de kristallisator verbonden met de tweede oxydatiereaktor en een mengsel van een ontluchttingsgas uit de eerste oxydatiereaktor en lucht. Gedurende de tweede oxydatie  
25 werd de waterkoncentratie op 10% gehouden. De zuiverheid van tereftaalzuur verkregen na de tweede oxydatie was 1,9 tot 1,3 keer verbeterd in termen van respektievelijk 4-CBA-gehalte en kleurindex, in vergelijking met die van het produkt uit de eerste oxydatie.

30

Het reaktiemengsel toe te voegen aan de eerste extractie-/postoxydatie werd voorbereid in een vat uitgerust met een roerapparaat. De koek geïsoleerd uit het produkt van de tweede oxydatie, dat 15% restoplosmiddel bevat, werd

in de reaktor toegevoegd en onderworpen aan extractie van de onzuiverheden erin met een oplosmiddel. Als oplosmiddel voor extractie kan het oplosmiddel worden gebruikt van de wasfase, gebruikt om de koek uit de eerste  
5 extractie-/postoxydatiefase te wassen. De hoeveelheid gerecycleerd oplosmiddel is dusdanig dat 85% van het totale oplosmiddel dat voorkomt in het produkt uit de tweede oxydatie erdoor kan worden vervangen. De aldus verkregen suspensie bevatte 25% tereftaalzuur.

10

De suspensie werd in de verwarmmer gebracht en verwarmd tot ongeveer 230°C en daarna verder gevoerd naar een vat uitgerust met een roerapparaat en een konstante temperatuur waarin de suspensie gedurende 10 minuten werd  
15 gehouden (De eerste extractie). En de met warmte behandelde suspensie werd in de eerste extractie-/postoxydatiereaktor gebracht waar de suspensie werd behandeld met een mengsel van het ontluchttingsgas uit de eerste oxydatiereaktor en lucht bij 200°C, en tegelijkertijd werd een hydrobroomzuur- /azijnzuuroplossing  
20 samengesteld uit kobalt, mangaan, nikkel, 95% azijnzuur, 4,875% water en 0,125% hydrobroomzuur in de reaktor gebracht (De eerste postoxydatie). Tenslotte was de samenstelling van het reaktiemengsel in de eerste  
25 extractie-/postoxydatiefase 20% tereftaalzuur, 7% water, 132 ppm [Co+Mn+Ni] en 212 ppm bromium.

De reaktietijd van de eerste postoxydatie bedroeg 20 minuten. Na voltooiing van de reactie werd het produkt  
30 gekristalliseerd bij 105°C onder atmosferische druk in een kollektor. De vaste stoffen werden geïsoleerd door centrifugeren, gewassen met vers azijnzuur en gedroogd. Het uiteindelijke produkt van de postoxydatiefase bevatte 25 ppm 4-CBA en had een kleurindex van 8°H. De opbrengst

was 98%. De totale oxydatietijd vanaf de eerste oxydatie tot de eerste extractie-/postoxydatie bedroeg 80 minuten.

5 Volgens het procédé van de uitvinding maakt de zeer  
snelle toevoeging van het reaktiemengsel in de reaktor  
het mogelijk snel een homogene verdeling van de  
temperatuur te bereiken en een concentratie van de  
10 reaktiebestanddelen in de reaktor, en het gebruik van  
zowel de specifieke katalysators als de toepassing van de  
extractiefase door gebruik te maken van het gerecycleerde  
oplosmiddel maken het mogelijk om specifieke verbindingen  
selektief te oxyderen om hoogzuivere ftaalzuurisomeren te  
15 produceren die niet meer dan 25 ppm CBA-isomeer bevatten  
en minder dan 10°H kleurindex hebben en de werkwijze snel  
uit te voeren. Elke fase kan binnen 10 tot 40 minuten  
worden voltooid.

De oxydatievoorwaarden en resultaten van voorbeeld 1  
20 worden weergegeven in tabel 1.

#### Voorbeeld 2

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar 40 ppm  
Ni, 20 ppm Cr, 30 ppm Zr en 40 ppm Ce werden gebruikt in  
25 plaats van 70 ppm Ni en de reaktietijden en -temperaturen  
werden veranderd zoals weergegeven in tabel 1. Het  
uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 15 ppm  
4-CBA en had een kleurindex van 4°H. De  
oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 2 worden  
30 weergegeven in tabel 1.

#### Voorbeeld 3

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar 120 ppm  
Zr werd gebruikt in plaats van 70 ppm Ni en de

reaktietijden en temperaturen werden veranderd zoals weergegeven in tabel 1. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 24 ppm 4-CBA en had een kleurindex van 8°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 3 worden weergegeven in tabel 1.

#### Voorbeeld 4

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar 120 ppm Ce werd gebruikt in plaats van 70 ppm Ni en de reaktietijden en -temperaturen werden veranderd zoals weergegeven in tabel 1. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 22 ppm 4-CBA en had een kleurindex van 7°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 4 worden weergegeven in tabel 1.

15

#### Voorbeeld 5

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar de hoeveelheid nikkel werd vermeerderd van 70 ppm tot 100 ppm en de reaktietijden en -temperaturen werden veranderd zoals weergegeven in tabel 1. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 20 ppm 4-CBA en had een kleurindex van 7°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 5 worden weergegeven in tabel 1.

#### Vergelijkend voorbeeld 1

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar er werd geen Ni toegevoegd en de reaktietijden en -temperaturen werden veranderd zoals weergegeven in tabel 1. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 25 ppm 4-CBA en had een hoge kleurindex van 46°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van vergelijkend voorbeeld 1 worden weergegeven in tabel 1.

30

#### Vergelijkend voorbeeld 2

De procedure van vergelijkend voorbeeld 1 werd herhaald maar de toevoegsnelheid van het reaktiemengsel werd verminderd van 28m/s tot 1m/s en de extraktietijd werd veranderd van 10 minuten tot 1 minuut. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 650 ppm 4-CBA en had de kleurindex van 26°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van vergelijkend voorbeeld 2 worden weergegeven in tabel 1.

#### 10 Vergelijkend voorbeeld 3

De procedure van voorbeeld 5 werd herhaald maar er werd 50 ppm Ni en 50 ppm Cr gebruikt in plaats van 100 ppm Ni en de katalysatorkoncentratie, [Co+Mn+Ni+Cr] in de eerste postoxydatiereactie en bromiumconcentratie werden veranderd van 132 ppm en 212 ppm tot respectievelijk 21 ppm en 32 ppm. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 421 ppm 4-CBA en had de kleurindex van 9°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van vergelijkend voorbeeld 3 worden weergegeven in tabel 1.

20

#### Vergelijkend voorbeeld 4

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar er werd geen Ni toegevoegd en de toevoegtemperatuur van het reaktiemengsel en de verwarmings- en reaktietemperaturen in de eerste extraktie-/postoxydatie werden veranderd van 160°C, 230°C en 200°C tot respectievelijk 60°C, 180°C en 180°C. Het uiteindelijk geproduceerde tereftaalzuur bevatte 222 ppm 4-CBA en had de kleurindex van 21°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van vergelijkend voorbeeld 4 worden weergegeven in tabel 1.

30

#### Voorbeeld 6

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar er werd m-xyleen gebruikt in de plaats van p-xyleen. Het uit-

eindelijk geproduceerde isoftaalzuur bevatte 15 ppm 3-CBA en had de kleurindex van 10°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 6 worden weergegeven in tabel 1.

5

#### Vergelijkend voorbeeld 5

De procedure van voorbeeld 6 werd herhaald maar er werd geen Ni toegevoegd, de lineaire toevoegsnelheid van het reaktiemengsel werd verminderd van 20/ms tot 1m/s en de  
10 houdtijd in de eerste oxydatiefase werd verminderd van 10 minuten tot 3 minuten. Het uiteindelijk geproduceerde isoftaalzuur bevatte 160 ppm 3-CBA en had de kleurindex van 48°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van  
15 vergelijkend voorbeeld 5 worden weergegeven in tabel 1.

15

#### Voorbeeld 7

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar er werd o-xyleen gebruikt in de plaats van p-xyleen en 40 ppm Ni, 20 ppm Cr, 30 ppm Zr en 40 ppm Ce in plaats van 70 ppm  
20 Ni. Het uiteindelijk geproduceerde ftaalzuur bevatte 20 ppm 2-CBA en had de kleurindex van 10°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 7 worden weergegeven in tabel 1.

#### Vergelijkend voorbeeld 6

De procedure van voorbeeld 1 werd herhaald maar p-xyleen werd vervangen door o-xyleen en de toevoegsnelheid van het reaktiemengsel werd verminderd van 20m/s tot 1m/s. Het uiteindelijk geproduceerde ftaalzuur bevatte 28 ppm  
30 2-CBA en had de kleurindex van 20°H. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van vergelijkend voorbeeld 6 worden weergegeven in tabel 1.

Voorbeelden 8 tot 17 en vergelijkende voorbeelden 7 tot

8

(Werkwijze 2: oxydatiefase wordt twee keer uitgevoerd en daarna wordt de extractie-/postoxydatiefase twee keer uitgevoerd).

5

Voorbeeld 8

In dit voorbeeld, werd een kontinu-unit bestaande uit een reaktiemengselcollector, een maatpomp, reaktor uitgerust met een mengapparaat, een kondensor en een kristallisator gebruikt om p-xyleen te oxyderen. Een reaktiemengsel samengesteld uit 14% p-xyleen, (330g), 83,9% azijnzuur, 2% water, 254 ppm kobalt, 127 ppm mangaan, 23 ppm zirkonium en 632 ppm bromium werd toegevoegd in de reaktiemengselcollector.

15

Het reaktiemengsel was vooraf verwarmd tot 160°C en daarna in de reaktor(11) gebracht onder toevoeging van lucht. Het mengsel werd gereageerd bij 192°C terwijl de gasinhoud, dit is O<sub>2</sub>, CO of CO<sub>2</sub>, temperatuur, druk, en de verbruikssnelheid van het reaktiemengsel en lucht, werd geobserveerd en op gestelde tussentijden monsters van het reaktieprodukt werden genomen. De monsters werden gescheiden in vloeibare en vaste fasen en geanalyseerd op kwantiteit en kwaliteit door gebruik te maken van gewone technieken zoals chromatografie, polarografie en fotometrische werkwijzen.

20

25

Nadat de eerste oxydatie was voltooid, werd de suspensie bekomen uit de eerste oxydatie in de tweede oxydatiereaktor gebracht en behandeld bij 185°C met de lucht en het ontluchttingsgas uit de eerste oxydatiereaktor en de reflux van de kristallisator verbonden met de tweede oxydatiereaktor. Het tweede oxydatieprodukt werd geïsoleerd om een koek te vormen die opnieuw werd

30

gespoeld met de moedervloeistof, gerecycleerd uit de isolatiefase gebruikt om de koek te isoleren van de suspensie verkregen uit de tweede extraktie-/postoxydatie, en daarna in de eerste extraktie-  
5 /postoxydatiereaktor gebracht. De inhoud van de eerste extraktie-/postoxydatiereaktor werd verwarmd tot 230°C, gedurende 7 minuten en daarna afgekoeld tot 198°C, en werd daarna onderworpen aan de oxydatiereactie. De  
10 concentratie van de katalysator gebruikt in de oxydatie was 5 keer lager dan die van de katalysator gebruikt in de eerste oxydatie. Na de eerste extraktie-/postoxydatiefase was de concentratie CBA in het tereftaalzuurprodukt gereduceerd van 950 ppm (na de tweede oxydatie) tot 210 ppm en de kleurindex was verminderd van  
15 9°H tot 7°H.

De koek, geïsoleerd uit het eerste extraktie-/postoxydatieprodukt werd opnieuw gespoeld met het azijnzuur, gerecycleerd uit de wasfase gebruikt voor het wassen van  
20 de koek, geïsoleerd van het tweede extraktie-/postoxydatieprodukt en daarna in de tweede extraktie-/postoxydatiereaktor gebracht. De inhoud van de tweede extraktie-/postoxydatiereaktor werd verwarmd tot 230°C, gedurende 7 minuten en daarna afgekoeld tot 198°C. De  
25 concentratie van de katalysator gebruikt in de tweede postoxydatie was 10 keer lager dan die van de katalysator gebruikt in de eerste oxydatie. Het tweede postoxydatieprodukt werd afgekoeld en tereftaalzuur werd ervan geïsoleerd en gewassen met vers azijnzuur. De  
30 oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld g worden weergegeven in tabel 2.

In dit voorbeeld kan hoogzuiver tereftaalzuur met 14 ppm 4-CBA en een kleurindex van 6°H worden geproduceerd.

Voorbeeld 9

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar in plaats van zirkoonbromide werd zirkoonchloor gebruikt. Het veranderen van de zirkoniumverbinding van zirkoonbromide  
5 in zirkoonchloor had geen verandering tot gevolg van de kleurindex van het geproduceerde tereftaalzuur, maar het gehalte 4-CBA werd gereduceerd van 14 ppm tot 11 ppm. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 9 worden weergegeven in tabel 2.

10

Voorbeeld 10

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar in plaats van zirkoonbromide werd chloornikkel-hexahydraat gebruikt. Bij vergelijking van het resultaat van voorbeeld  
15 8 was het gehalte 4-CBA daaraan gelijk en de kleurindex van het geproduceerde tereftaalzuur was lager. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 10 worden weergegeven in tabel 2.

20 Voorbeeld 11

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar in plaats van een zirkoniumverbinding werd een ceriumverbinding gebruikt. Hoogzuiver tereftaalzuur werd verkregen. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 11  
25 worden weergegeven in tabel 2.

Voorbeeld 12

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar in plaats van een zirkoniumverbinding werd een chromiumverbinding  
30 gebruikt. Hoogzuiver tereftaalzuur werd verkregen. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 12 worden weergegeven in tabel 2.

Voorbeeld 13

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar in plaats van een zirkoniumverbinding werd een mengsel van zirkonium-, nikkel- en chromiumverbindingen gebruikt. Bij vergelijking met het resultaat van voorbeeld 8 was het  
5 gehalte 4-CBA en de kleurindex van het geproduceerde tereftaalzuur verminderd. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 13 worden weergegeven in tabel 2.

#### 10 Vergelijkend voorbeeld 7

De procedure van voorbeeld 13 werd herhaald maar er werd geen zwaar metaal toegevoegd. De kwaliteit van het geproduceerde tereftaalzuur voldeed niet aan de vereisten van hoge zuiverheid. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van vergelijkend voorbeeld 7 worden weergegeven in  
15 tabel 2.

#### Voorbeelden 14 en 15

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar de capaciteit van de reaktor werd veranderd van 1 l tot 10 m<sup>3</sup>. De reaktor is uitgerust met twee parallelle mengapparaten en een spuitopening om de snelheid en toevoegrichting van het mengsel te regelen. De eerste en tweede oxydaties werden uitgevoerd bij dezelfde temperatuur als in  
25 voorbeeld 8 en de eerste en tweede postoxydatie werden uitgevoerd bij 188-199°C. De concentratie van de katalysator werd 2 keer verhoogd in voorbeeld 14 en ongeveer 1,5 keer in voorbeeld 15, vergeleken met voorbeeld 8. Als resultaat werden hoogzuivere tereftaalzuren met  
30 respektievelijk 10 ppm en 24 ppm 4-CBA verkregen. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeelden 14 en 15 worden weergegeven in tabel 2.

#### Vergelijkend voorbeeld 8

De procedure van voorbeeld 14 werd herhaald maar het reaktiemengsel werd toegevoegd met een snelheid van 5m/s door 4 aftakbuizen in plaats van gebruik te maken van een spuitopening en reaktietemperatuur en -tijden werden verandert  
5 veranderd zoals aangegeven in tabel 2. De kleurindex van het geproduceerde tereftaalzuur was 28°H. De oxydatievoorwaarden en resultaten in vergelijkend voorbeeld 8 worden weergegeven in tabel 2.

10 Voorbeelden 16 en 17

De procedure van voorbeeld 8 werd herhaald maar in plaats van p-xyleen, werden respektievelijk m-xyleen en o-xyleen, geoxydeerd, en nikkel werd gebruikt in plaats van zirkonium. Als resultaat werden hoogzuivere tereftaal- en  
15 isoftaalzuren met respektievelijk 12 ppm en 23 ppm CBA en kleurindex van respektievelijk 6°H en 10°H verkregen. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeelden 16 en 17 worden weergegeven in tabel 2.

20 Voorbeelden 18 tot 20

(Werkwijze 3: oxydatiefase wordt één keer uitgevoerd en daarna wordt de extractie-/postoxydatiefase twee keer uitgevoerd)

25 Voorbeeld 18

In dit voorbeeld werd p-xyleen, geoxydeerd overeenkomstig Werkwijze 3. Een reaktiemengsel samengesteld uit 14% p-xyleen(378g), 83,8% azijnzuur, 2% water, 618 ppm kobalt, 292 ppm mangaan, 61 ppm nikkel en 1416 ppm bromium werd  
30 toegevoegd in de reaktiemengselkollector.

Het reaktiemengsel was vooraf verwarmd tot 160°C en daarna kontinu in de reaktor gebracht onder toevoeging van lucht. Het mengsel werd gereageerd bij 188°C terwijl

- de gasinhoud, dit is  $O_2$ , CO of  $CO_2$ , temperatuur, druk, en de verbruikssnelheid van het reaktiemengsel en lucht, werd geobserveerd en op gestelde tussentijden monsters van het reactieprodukt werden genomen. De monsters werden
- 5 gescheiden in vloeibare en vaste fasen en geanalyseerd op kwantiteit en kwaliteit door gebruik te maken van gewone technieken zoals chromatografie, polarografie en fotometrische werkwijzen.
- 10 Nadat de eerste oxydatie was voltooid, werd de suspensie verkregen uit de eerste oxydatie gekoeld tot  $100^\circ C$  om een koek te vormen die opnieuw werd gespoeld met de moedervloeistof gerecycleerd uit de isolatiefase, gebruikt om de koek te isoleren van de suspensie bekomen
- 15 uit de tweede extractie-/postoxydatie, en daarna in de eerste extractie-/postoxydatiereaktor gebracht. De inhoud van de eerste extractie-/postoxydatiereaktor werd verwarmd tot  $240^\circ C$  gedurende 15 minuten en daarna afgekoeld tot  $198^\circ C$ , en werd daarna onderworpen aan de
- 20 oxydatiereactie. De concentraties van zware metalen en bromium in de katalysator, gebruikt in de oxydatie, waren 7 en 9 keer lager dan die van de katalysator gebruikt in de eerste oxydatie.
- 25 De koek, geïsoleerd uit het eerste extractie-/postoxydatieprodukt werd opnieuw gespoeld met het azijnzuur, gerecycleerd uit de wasfase gebruikt voor het wassen van de koek, geïsoleerd van het tweede extractie-/postoxydatieprodukt, en daarna in de tweede extractie-/postoxydatiereaktor gebracht. De inhoud van de tweede
- 30 extractie-/postoxydatiereaktor werd verwarmd tot  $240^\circ C$  gedurende 15 minuten en daarna afgekoeld tot  $198^\circ C$  en onderworpen aan oxydatie. De concentratie van de katalysator gebruikt in de tweede postoxydatie was 10

keer lager dan die van de katalysator gebruikt in de eerste oxydatie. Het tweede postoxydatieprodukt werd afgekoeld en tereftaalzuur werd ervan geïsoleerd en gewassen met vers azijnzuur. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 18 worden weergegeven in tabel 3.

#### Voorbeeld 19

De procedure van voorbeeld 18 werd herhaald maar de katalysators, gerecupereerd uit de moedervloeistof van de eerste oxydatie, werden gebruikt in plaats van verse katalysators. Als resultaat kon een hoogzuiver tereftaalzuur worden verkregen. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 19 worden weergegeven in tabel 3.

#### Voorbeeld 20

De procedure van voorbeeld 18 werd herhaald maar 31 ppm nikkel en 31 ppm zirkonium werden gebruikt in plaats van 61 ppm nikkel. En de concentratie van de katalysator, gebruikt in de eerste en tweede postoxydatie, werd respectievelijk 8 en 12 keer verminderd, vergeleken met die in de eerste oxydatie. Als resultaat kon een hoogzuiver tereftaalzuur worden verkregen. De oxydatievoorwaarden en -resultaten van voorbeeld 20 worden weergegeven in tabel 3.

Tabel 1.

Voorbeeld	Eerste oxydatie										Tweede oxydatie				Eerste extractie/na-oxydatie				Resultaten	
	Katalysator conc. (ppm)					Oxydatie-voorwaarden					Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Kwaliteit			
	Co	Mn	Mt	Br	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	W <sup>o</sup> m/s	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Oxydatie-voorwaarden	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	CBA (ppm)	Kleur (°H)		
Vb. 1	732	588	Ni70	2270	198	40	20	180	20	230	10	200	20	25	8					
Vb. 2	700	580	Ni40 Cr20 Zr30 Ce40	2270	198	35	20	190	20	230	10	200	20	15	4					
Vb. 3	700	580	Zr120	2270	198	35	20	185	20	230	10	200	20	24	8					
Vb. 4	700	580	Ce120	2270	198	35	20	185	20	230	10	200	20	22	7					
Vb. 5	950	550	Ni100	2500	200	35	16	195	18	210	25	188	22	20	7					
V.Vb. 1	700	580	-	2270	198	35	28	180	20	230	10	200	20	25	46					
V.Vb. 2	700	580	-	2270	198	35	1.0	180	20	230	1.0	200	20	650	26					
V.Vb. 3	950	550	Ni50 Cr50	2500	186	35	9	180	60	230	10	200	60	421	9					
V.Vb. 4	732	588	-	2270	218	35	20	180	20	180	10	180	60	222	21					
Vb. 6	732	588	Ni70	2270	198	40	20	180	20	230	10	200	20	15	10					
V.Vb. 5	710	580	-	2270	198	35	1.0	180	20	230	3.0	200	20	160	48					
Vb. 7	700	580	Ni40 Cr20 Zr30 Ce40	2270	198	35	20	190	20	230	20	200	20	20	10					
V.Vb. 6	732	588	Ni70	2270	198	40	1.0	180	20	230	10	200	20	28	20					

W<sup>o</sup> : Lineaire snelheid waarmee het reaktiemengsel wordt toegevoegd.

Tabel 2.

Voorbeeld	Eerste oxydatie				Tweede oxydatie				Eerste extractie / na-oxydatie				Tweede extractie / na-oxydatie				Resultaten		
	Katalysator conc. (ppm)		Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Oxydatie-voorwaarden		Kwaliteit				
	Co	Mn	Mt	Br/Cl	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	W m/s	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	CBA (ppm)	Kleure (°H)		
Vb. 8	254	127	Zr23	632/-	192	38	12	185	20	230	7	198	20	230	7	198	20	14	6
Vb. 9	254	127	Zr23	612/28	192	38	12	185	20	230	7	198	20	230	7	198	20	11	5
Vb. 10	254	127	Ni24	612/35	200	38	12	185	20	240	7	200	20	240	7	200	20	18	3.5
Vb. 11	254	127	Ce24	632/-	192	38	12	185	20	230	7	198	20	230	7	198	20	23	6
Vb. 12	254	127	Cr24	632/-	192	38	12	185	20	230	7	198	20	230	7	198	20	25	5
Vb. 13	254	127	Zr12 Ni6 Cr6	632/-	192	38	12	185	20	230	7	198	20	230	7	198	20	10	3.5
V.Vb.7	254	127	-	632/-	192	38	12	185	20	230	7	198	20	230	7	198	20	60	7
Vb. 14	500	250	Ni45	920/-	192	40	18	185	18	225	10	198	15	225	5	188	15	10	4
Vb. 15	400	200	Ni38	640/-	192	40	16	185	20	230	5	188	20	230	12	199	18	24	5
V.Vb.8	500	250	Ni45	920/-	192	40	5	185	18	225	10	198	15	225	5	188	15	32	28
Vb. 16	254	127	Ni24	612/-	200	40	12	185	20	240	7	200	20	225	5	188	15	12	6
Vb. 17	254	127	Ni24	810/8	200	48	12	185	25	225	6	200	26	225	5	190	22	23	10

W : Lineaire snelheid waarmee het reaktiemengsel wordt toegevoegd.

Tabel 3.

Voorbeeld Nr	Eerste oxydatie				Eerste extractie/na-oxydatie				Tweede extractie/na-oxydatie				Resultaten				
	Katalysator conc. (ppm)		Oxydatie- voorwaarden		Extractie- voorwaarden		Oxydatie- voorwaarden		Extractie- voorwaarden		Oxydatie- voorwaarden		Kwaliteit	CBA Kleur (ppm) (°H)			
	Co	Mn	Mt	Br	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	W* m/s	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)	Tijd t(min)	Temp. T(°C)			Tijd t(min)		
Vb. 18	618	292	Ni61	1416	188	52	12	240	15	180	25	240	15	198	25	6	8
Vb. 19	618	292	Ni61	1416	192	52	12	230	15	185	25	235	15	198	20	6	8
Vb. 20	618	292	Ni31 Zr31	1114 116	192	46	12	240	15	185	25	240	8	198	20	5	7

W\* : Lineaire snelheid waarmee het reaktiemengsel wordt toegevoegd.

Konklusies.

5 1. Procédé om hoogzuivere benzeendikarbonzuur-isomeren te  
produceren zonder een bijkomende beperkende katalytische  
zuiveringsfase, die bestaat uit (a) een oxydatiefase  
waarin xyleenisomeer wordt geoxydeerd met moleculaire  
10 zuurstof of moleculaire zuurstof die gas bevat in de  
aanwezigheid van een katalysatorsysteem samengesteld uit  
kobalt, mangaan, bromium en ten minste één gekozen uit  
nikkel, chromium, zirkonium en cerium in een lager alifa-  
tisch karbonzuur; en (b) een extractie-/postoxydatiefase  
15 waarin het oxydatieprodukt wordt gekristalliseerd om een  
koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek  
opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmid-  
del met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwar-  
ming om de onzuiverheden erin te extraheren in het  
oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxy-  
20 deerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een tempe-  
ratuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van  
voornoemde verwarming, elk van de voornoemde oxydatie- en  
extractie-/postoxydatiefasen wordt daarbij telkens één of  
twee keer uitgevoerd, op voorwaarde dat één of beide van  
25 voornoemde fasen twee keer wordt uitgevoerd.

2. Procédé volgens konklusie 1 daardoor gekenmerkt dat ze  
bevat (a) de eerste oxydatiefase waarin xyleenisomeer  
wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire  
30 zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een  
katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan,  
bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium,  
zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur;  
(b) de tweede oxydatiefase waarin het produkt uit de

eerste oxydatiefase opnieuw wordt geoxydeerd met  
voornoemd katalysatorsysteem; en (c) de eerste extractie-  
/postoxydatiefase waarin het produkt verkregen uit de  
5 ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek  
opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een  
oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door  
verwarming om de onzuiverheden erin te extraheren in het  
oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxy-  
10 deerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een tempera-  
tuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde  
verwarming.

3. Procédé volgens konklusie 1 daardoor gekenmerkt dat ze  
15 bevat (a) de eerste oxydatiefase waarin xyleenisomeer  
wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire  
zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een  
katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan,  
bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium,  
20 zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur;  
(b) de tweede oxydatiefase waarin het produkt uit de  
eerste oxydatiefase opnieuw wordt geoxydeerd met  
voornoemd katalysatorsysteem; en (c) de eerste extractie-  
/postoxydatiefase waarin het produkt van de tweede  
25 oxydatiefase wordt gekristalliseerd om een koek ruw  
benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek opnieuw  
wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmiddel met  
lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwarming om de  
onzuiverheden erin te extraheren in het oplosmiddel, en  
30 de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd met  
voornoemd katalysatorsysteem bij een temperatuur van 2 -  
80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming;  
en (d) de tweede extractie-/postoxydatiefase waarin het  
produkt uit de eerste extractie-/postoxydatiefase wordt

gekristalliseerd om een koek ruw benzeendikarbonzuur-  
isomeer te vormen, de koek opnieuw wordt gespoeld door  
toevoeging van een oplosmiddel met lager alifatisch kar-  
bonzuur gevolgd door verwarming om de onzuiverheden erin  
5 te extraheren in het oplosmiddel, en de aldus verkregen  
suspensie wordt geoxydeerd met voornoemd katalysator-  
systeem bij een temperatuur van 2 - 80°C lager dan de  
temperatuur van voornoemde verwarming.

10 4. Procédé volgens konklusie 1 daardoor gekenmerkt dat ze  
bevat (a) de eerste oxydatiefase waarin xyleenisomeer  
wordt geoxydeerd met moleculaire zuurstof of moleculaire  
zuurstof die gas bevat in de aanwezigheid van een  
katalysatorsysteem samengesteld uit kobalt, mangaan,  
15 bromium en ten minste één gekozen uit nikkel, chromium,  
zirkonium en cerium in een lager alifatisch karbonzuur;  
(b) de eerste extractie-/postoxydatiefase waarin het  
produkt van de eerste oxydatiefase wordt gekristalliseerd  
om een koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de  
20 koek opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een  
oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door  
verwarming om de onzuiverheden erin te extraheren in het  
oplosmiddel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxy-  
deerd met voornoemd katalysatorsysteem bij een  
25 temperatuur van 2 - 80°C lager dan de temperatuur van  
voornoemde verwarming; en (c) de tweede extractie-  
/postoxydatiefase waarin het produkt uit de eerste  
extractie-/postoxydatiefase wordt gekristalliseerd om een  
koek ruw benzeendikarbonzuur-isomeer te vormen, de koek  
30 opnieuw wordt gespoeld door toevoeging van een oplosmid-  
del met lager alifatisch karbonzuur gevolgd door verwar-  
ming om de onzuiverheden erin te extraheren in het oplos-  
middel, en de aldus verkregen suspensie wordt geoxydeerd  
met voornoemd katalysatorsysteem bij een temperatuur van

2 - 80°C lager dan de temperatuur van voornoemde verwarming.

5. Procédé volgens één van de konklusies 1 tot 4, waarin  
5 het reaktiemengsel, toe te voegen in de eerste oxydatiereaktor, vooraf wordt verwarmd tot een temperatuur tussen 150°C en de temperatuur van de eerste oxydatiefase.

10 6. Procédé volgens konklusie 2, waarin het oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur, gebruikt voor het spoelen van de koek geïsoleerd uit het tweede oxydatieprodukt, wordt gerecycleerd uit de wasfase,  
15 gebruikt voor het wassen van de koek geïsoleerd uit het eerste extractie-/postoxydatieprodukt.

7. Procédé volgens konklusie 3, waarin het oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur, gebruikt voor het spoelen van de koek geïsoleerd uit het tweede  
20 oxydatieprodukt, wordt gerecycleerd uit de isolatiefase gebruikt voor het isoleren van de koek uit de suspensie verkregen uit de tweede extractie-/postoxydatiefase en het oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur, gebruikt voor het spoelen van de koek geïsoleerd uit het eerste  
25 extractie-/postoxydatieprodukt, wordt gerecycleerd uit de wasfase gebruikt voor het wassen van de koek geïsoleerd uit het tweede extractie-/postoxydatieprodukt.

8. Procédé volgens konklusie 4, waarin het oplosmiddel  
30 met lager alifatisch karbonzuur, gebruikt voor het spoelen van de koek geïsoleerd uit het eerste oxydatieprodukt, wordt gerecycleerd uit de isolatiefase gebruikt voor het isoleren van de koek uit de suspensie verkregen uit de tweede extractie-/postoxydatiefase en

het oplosmiddel met lager alifatisch karbonzuur, gebruikt voor het spoelen van de koek geïsoleerd uit het eerste extractie-/postoxydatieprodukt, wordt gerecycleerd uit de wasfase gebruikt voor het wassen van de koek geïsoleerd uit het tweede extractie-/postoxydatieprodukt.

9. Procédé volgens konklusie 2 of 3, waarin de eerste en tweede oxydatie worden uitgevoerd bij 150-230°C gedurende 20-60 minuten.

10

10. Procédé volgens konklusie 4, waarin de eerste oxydatie wordt uitgevoerd bij 150-230°C gedurende 20-60 minuten.

15

11. Procédé volgens één van de konklusies 2 tot 4, waarin het reaktiemengsel in de eerste oxydatiereaktor wordt gebracht met een lineaire snelheid van 6-30 m/s in een richting tegengesteld aan de rotatierichting van de vloeistof in het reaktievat.

20

12. Procédé volgens konklusie 2, waarin de concentratieverhouding van de zware metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium tot de totale concentratie van kobalt en mangaan 0,01-0,2 : 1 is en de totale concentratie van deze zware metalen 50-300 ppm is.

25

13. Procédé volgens konklusie 2, waarin de concentratieverhouding van de zware metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium, gebruikt in de eerste oxydatie, tweede oxydatie en eerste postoxydatie 1 : 0,5-0,9 : 0,05-0,2 is.

30

14. Procédé volgens konklusie 3, waarin de concentratieverhouding van de zware metalen gekozen uit

nikkel, chromium, zirkonium en cerium tot de totale concentratie van kobalt en mangaan 0,01-0,2 : 1 is en de totale concentratie van deze zware metalen 30-200 ppm is.

5 15. Procédé volgens konklusie 3, waarin de concentratieverhouding van de zware metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium, gebruikt in de eerste oxydatie, tweede oxydatie en eerste postoxydatie 1 : 0,5-0,9 : 0,1-0,3 : 0,05-0,2 is.

10

16. Procédé volgens konklusie 4, waarin de concentratieverhouding van de zware metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium tot de totale concentratie van kobalt en mangaan 0,01-0,2 : 1 is en de 15 totale concentratie van deze zware metalen 40-300 ppm is.

17. Procédé volgens konklusie 4, waarin de concentratieverhouding van de zware metalen gekozen uit nikkel, chromium, zirkonium en cerium, gebruikt in de 20 eerste oxydatie, tweede oxydatie en eerste postoxydatie 1 : 0,05-0,5 : 0,05-0,2 is.

18. Procédé volgens konklusie 1, waarin de bromiumverbinding enkel een bromiumverbinding is of een 25 mengsel van een bromiumverbinding en een chloorverbinding in een verhouding van 1 : 0,001-0,5 in termen van bromium en chloor.

19. Procédé volgens één van de konklusies 6 tot 8, waarin 30 de hoeveelheid gerecycleerd lager karbonzuur een dusdanige hoeveelheid is dat ten minste 60% van het lager karbonzuur dat voorkomt in de suspensie verkregen uit de vorige oxydatiefase erdoor kan worden vervangen.

Fig 1.

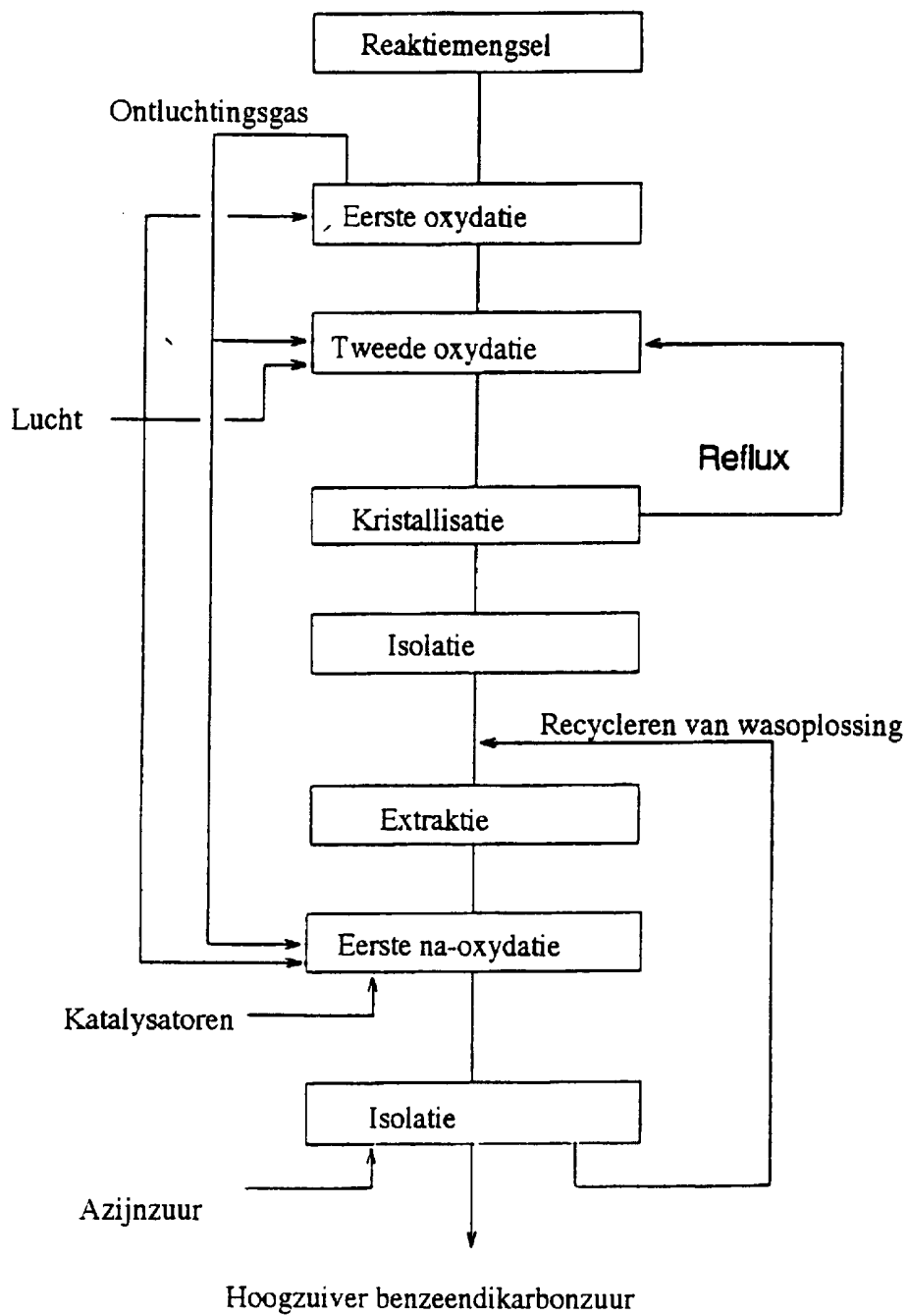


Fig 2.

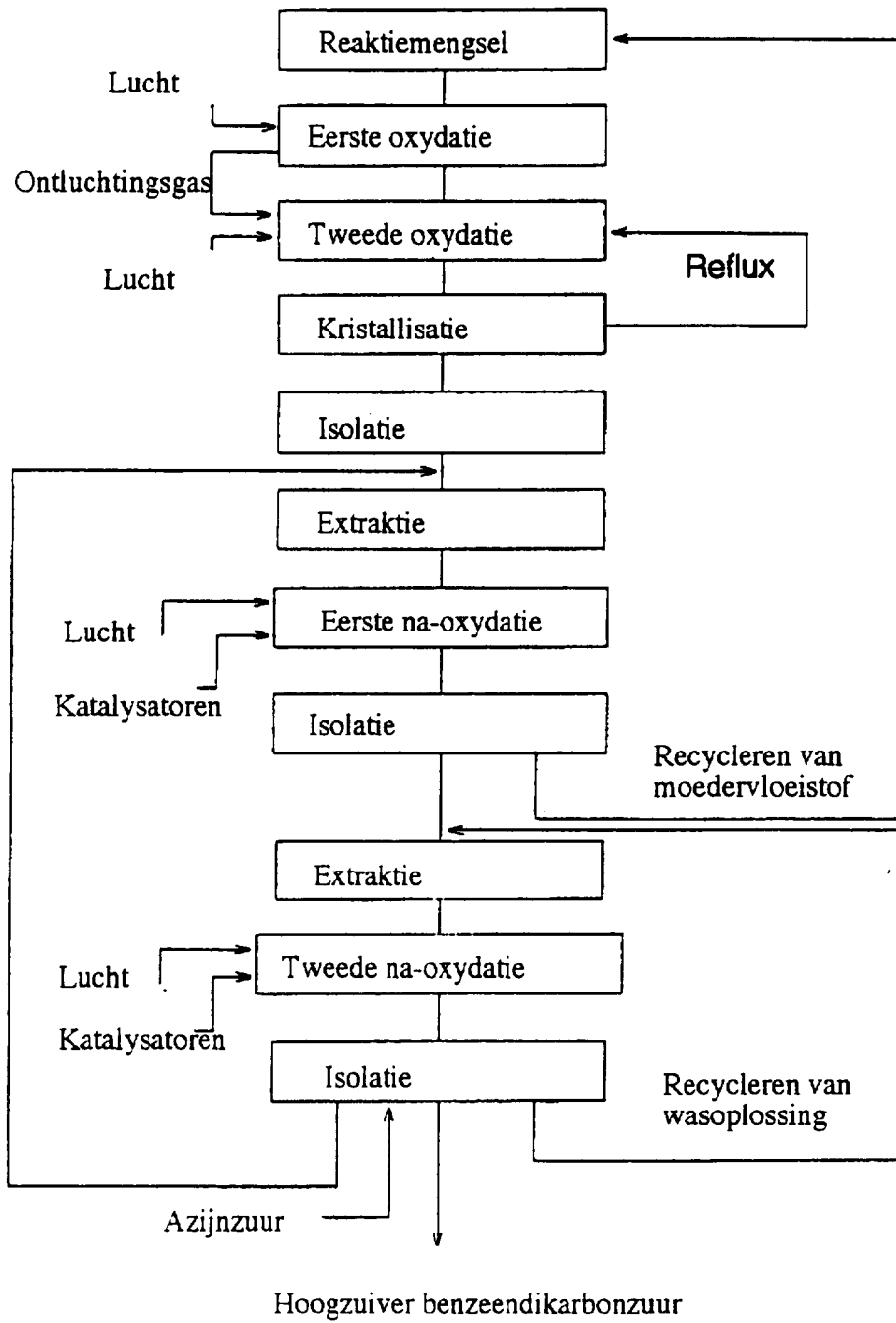
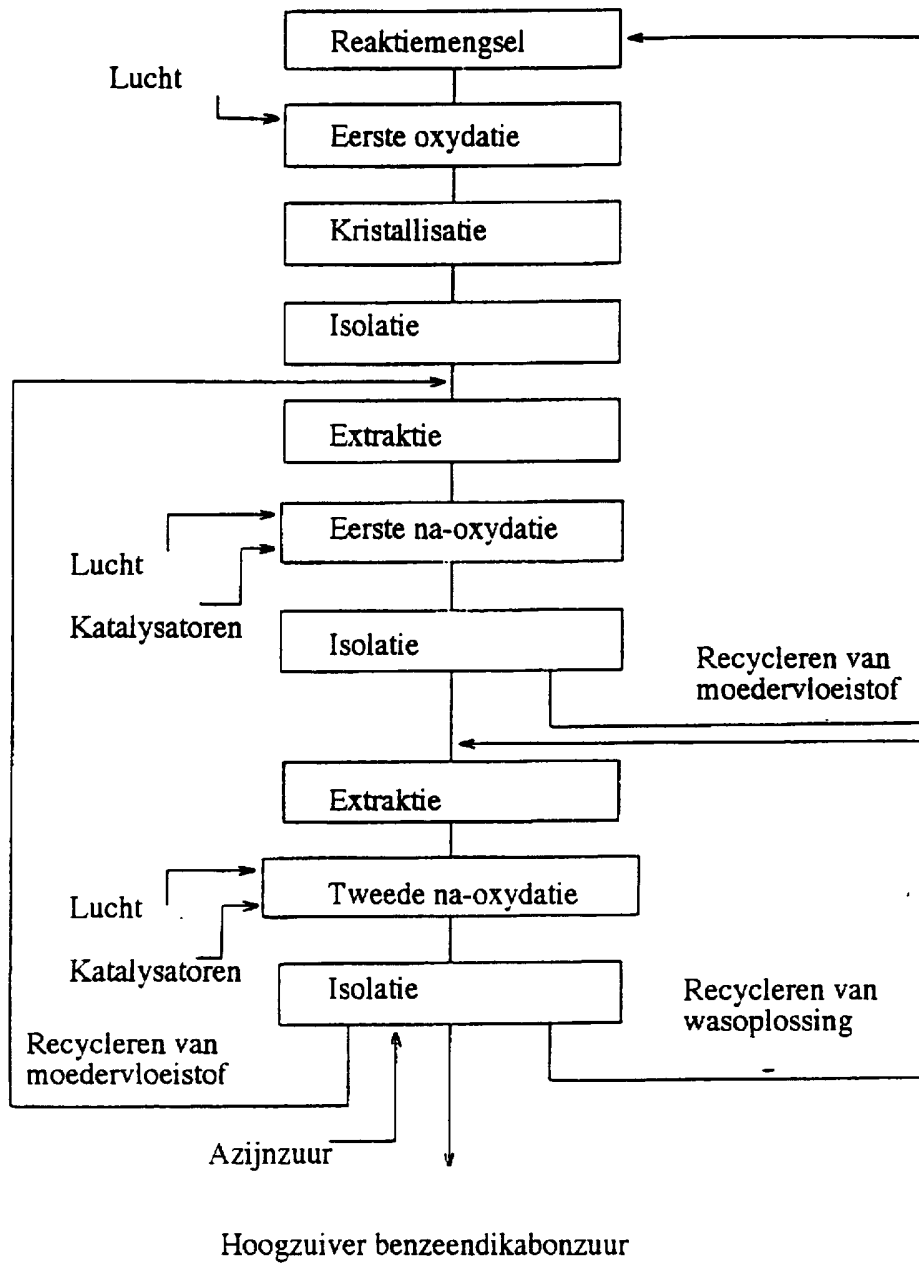


Fig 3.



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference PCT-931030	FOR FURTHER ACTION	see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/KR 93/00106	International filing date (day/month/year) 30 November 1993 (30.11.93)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 28 September 1993 (28.09.93)
Applicant SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO., LTD. et al.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1.  Certain claims were found unsearchable (See Box I).
2.  Unity of invention is lacking (See Box II).
3.  The international application contains disclosure of a nucleotide and/or amino acid sequence listing and the international search was carried out on the basis of the sequence listing
  - filed with the international application.
  - furnished by the applicant separately from the international application,
    - but not accompanied by a statement to the effect that it did not include matter going beyond the disclosure in the international application as filed.
  - transcribed by this Authority.
4. With regard to the title,  the text is approved as submitted by the applicant.  
 the text has been established by this Authority to read as follows:
5. With regard to the abstract,
  - the text is approved as submitted by the applicant.
  - the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.
6. The figure of the drawings to be published with the abstract is:
  - Figure No. 3  as suggested by the applicant.  None of the figures.
  - because the applicant failed to suggest a figure.
  - because this figure better characterizes the invention.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR 93/00106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup>: C 07 C 63/26, 51/265

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>5</sup>: C 07 C 63/00, 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4 772 748 (H. HASHIZUME et al.) 20 September 1988 (20.09.88), examples; claims.	1,9,10,12,18
A	US, A, 4 877 900 (A. TAMARU et al.) 31 October 1989 (31.10.89), examples; claims.	1,9,10,12,18
A	US, A, 3 683 017 (J.W. AGER) 08 August 1972 (08.08.72), totality.	1,12,14,16,18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 1994 (17.05.94)

Date of mailing of the international search report

14 June 1994 (14.06.94)

Name and mailing address of the ISA/ AT

AUSTRIAN PATENT OFFICE  
Kohlmarkt 8-10  
A-1014 Vienna  
Facsimile No. 1/53424/535

Authorized officer

Hofbauer e.h.  
Telephone No. 1/5337058/26

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

International application No.

PCT/KR 93/00106

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US A 4772748	20-09-88	DE A1 3344458 JP A2 59106435 JP B4 4051539 NL A 8304249	14-06-84 20-06-84 19-08-92 02-07-84
US A 4877900	31-10-89	GB A0 8807731 GB A1 2204581 GB B2 2204581 JP A2 63267744	05-05-88 16-11-88 06-02-91 04-11-88
US A 3683017	08-08-72	keine - none - rien	