



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 18 652 T2 2004.07.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 973 717 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 18 652.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/06740**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 914 509.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/045239**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.04.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(51) Int Cl.7: **C07C 51/46**
C07C 53/08

(30) Unionspriorität:

9707177	09.04.1997	GB
43841 P	11.04.1997	US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**PARTEN, David, William, Stockton on Tees TS17
OPD, GB**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR WASSERABTRENNUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Abtrennung von Wasser von einem in einer flüssigen Phase vorliegenden Medium, welches Wasser und zumindest eine organische Komponente enthält, z. B. die Trennung von Wasser von einem wässrigen Zuführungsstrom, der eine aliphatische Karbonsäure enthält, etwa Essigsäure.

[0002] Bei der Herstellung von Terephthalsäure, zum Beispiel durch eine Oxidation von p-Xylen in der flüssigen Phase in einem Lösungsmittel, wie etwa in Essigsäure, werden Wasser und Lösungsmittel auf eine typische Weise in der Form eines Überkopfdampfstromes aus dem Oxidationsreaktor entfernt, dies als eines der Mittel zur Steuerung der Wärme der Reaktion. Der so entfernte dampfförmige Strom kann andere Komponenten enthalten, wie zum Beispiel Gase (z. B. nicht reagierter Sauerstoff, Kohlenstoffoxide und Stickstoff) sowie organische Komponenten, wie Xylen und Methylacetat, von denen einige als ein Nebenprodukt der Reaktion gebildet werden, welche sich aus der Oxidation des aus Essigsäure bestehenden Lösungsmittels ergibt. Der dampfförmige Strom wird kondensiert, um die kondensierbaren Bestandteile zurück zu gewinnen, von welchen einige als ein Rückfluss in den Oxidationsreaktor zurückgeführt werden können, während andere der kondensierbaren Bestandteile zu einem Trennverfahren weitergeleitet werden, welches seinerseits die Wiedergewinnung der Essigsäure mit einem verminderten Wassergehalt erlaubt. Der Zuführungsstrom zu dem Abtrennungsverfahren neigt dazu, Methylacetat zusammen mit Essigsäure und Wasser zu enthalten.

[0003] Es steht eine gewisse Anzahl von Optionen für den Umgang mit Methylacetat, welches zurück aus dem Abtrennungsverfahren gewonnen worden ist, zur Verfügung. Dasselbe kann zurück in den Reaktor geführt werden, in dem es, wie man glaubt, die Oxidation des aus Essigsäure bestehenden Lösungsmittels unterdrückt. Es kann zu Methanol und Essigsäure hydrolysiert werden, welche zurück zu dem Oxidationsreaktor geführt werden können, oder das Methylacetat kann zurück gewonnen werden, um es als einen Brennstoff oder für einige andere chemische Nutzenwendungen zu gebrauchen.

[0004] Das U.S. Patent No. 4250330 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Terephthalsäure, bei welchem der Überkopfdampfstrom aus dem Oxidationsreaktor kondensiert wird und bei welchem das sich ergebende flüssige Kondensat, das aus Essigsäure und Wasser besteht, einem System einer azeotropen Destillation zugeführt wird, in welchem das azeotrope Mittel aus Isobutylacetat besteht. Die Dampfphase, welche die azeotrope Destillationssäule verlässt, enthält Wasser, Schleppmittel und Methylacetat, und sie wird vollständig kondensiert, um eine wässrige Phase und eine organische Phase zu bilden, ohne die Bildung einer Dampfphase. Isobutylacetat und Methylacetat werden nachfolgend aus der wässrigen Phase in einer Strippingzone zurück gewonnen.

[0005] Das Patent WO 96/06065 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Terephthalsäure, bei welchem das Kondensat aus dem Kondensieren des Überkopfdampfstromes des Reaktors eine relativ hohe Konzentration an Wasser enthält, d. h. in dem Bereich von 20 bis 40 Gew.-% an Wasser. Die azeotrope Destillation wird eingesetzt, um das Wasser von der Essigsäure zu trennen, indem man als Schleppmittel Isobutylacetat, n-Propylacetat verwendet oder ein Schleppmittel mit einem Siedepunkt in der Mitte zwischen demjenigen des Isobutylacetats und demjenigen des n-Propylacetats. Die Destillation wird betrieben unter Verwendung eines einzelnen organischen Phasenrückflusses.

[0006] Obwohl eine herkömmliche Form des Verfahrens zur Abtrennung auf der azeotropen Destillation beruht, welche gegenüber der fraktionierten Destillation wegen ihrer verbesserten Energieeffizienz während des Betriebs den Vorzug erhält, neigt die Anwesenheit von Methylacetat in der Destillationssäule dazu, die Destillation zu beeinträchtigen, indem die Menge an wässriger Phase, welche aus der Kondensation der Überkopfstrome aus der Säule gebildet wird, verkleinert wird, was umgekehrt wiederum den Energieverbrauch und den Durchmesser der Säule erhöht. Mit einer ausreichend hohen Konzentration an Methylacetat in dem Überkopfdampfstrom aus der Destillationssäule wird die Dampfphase dazu neigen, zu einer einzelnen flüssigen Phase zu kondensieren, was das Zurückgewinnen von Wasser aus dem Überkopfprodukt unpraktisch macht.

[0007] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zum Umgang mit Methylacetat, welches als ein Nebenprodukt hergestellt wird im Verlaufe der Herstellung einer aromatischen Karbonsäure durch Oxidation in der Flüssigphase des entsprechenden Vorläufers in Essigsäure, insbesondere unter Umständen, unter welchen mindestens eine teilweise Zurückführung der Verunreinigung zu der Reaktion wünschenswert ist und wo das Lösungsmittel und das Wasser aus der Reaktion unter Verwendung einer azeotropen Destillation getrennt werden sollen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren für eine azeotrope Destillation eines Aufgabegutes, bei welchem das Aufgabegut Essigsäure, Wasser und eine Esterverunreinigung enthält, welche letztere aus einem Methylacetat besteht; Verfahren welches umfasst:

(a) ein Durchführen der azeotropen Destillation in der Anwesenheit eines organischen Schleppmittels, das

ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat, um eine flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure umfasst, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in dem Aufgabegut aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schleppmittel, Wasser und Methylacetat enthält;

(b) ein Kondensieren der dampfförmigen Phasenkomponente;

(c) eine Trennung des Kondensats in (1) eine organische Phase, welche in erster Linie ein Schleppmittel mit geringeren Mengen an Wasser und Methylacetat enthält, und (2) eine wässrige Phase, welche in erster Linie Wasser mit geringeren Mengen an Schleppmittel und Methylacetat enthält; und

(d) ein Zurückführen der organischen Phase in die Destillationssäule, gekennzeichnet durch ein Steuern der Kondensation der dampfförmigen Phasenkomponente stromaufwärts zu der Trennung der Kondensatphasen, wobei Methylacetat und eine geringere Menge an Schleppmittel in der dampfförmigen Phase verbleiben.

[0009] Das Verfahren der azeotropen Destillation wird gemäß der Erfindung durchgeführt, indem ein organisches Schleppmittel eingesetzt wird, welches ein Ester ist und welches ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat.

[0010] In einer Ausführungsform der Erfindung wird die dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schleppmittel, Wasser und das Methylacetat enthält, als ein am Kopfende aus dem Destillationsverfahren austretendes Produkt, d. h. als ein Überkopfdampfstrom aus der Destillationssäule entfernt.

[0011] Bei einer alternativen Durchführung der Erfindung wird die azeotrope Destillationssäule ausgeweitet, d. h. sie kann verlängert werden, so dass die dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schleppmittel, Wasser und Methylacetat enthält, in den ausgedehnten Abschnitt übergeht und dort einer weiteren Destillation unterliegt, wobei das organische Schleppmittel und das Wasser kondensiert und aus der Säule als eine flüssige Phase zurück gewonnen werden, und das Methylacetat verbleibt in der Dampfphase. Der zurück gewonnenen flüssigen Phase aus Schleppmittel / Wasser kann dann erlaubt werden, die Phase in die genannten organischen und wässrigen Phasen zu trennen.

[0012] Damit liefert die Erfindung auch ein Verfahren für eine azeotrope Destillation eines Aufgabegutes, bei welchem das Aufgabegut Essigsäure, Wasser und eine Esterverunreinigung umfasst, welche letztere aus einem Methylacetat besteht, Verfahren welches umfasst:

(a) ein Durchführen der azeotropen Destillation in der Anwesenheit eines organischen Schleppmittels, das ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat in einer Destillationszone, um eine flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure umfasst, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in dem Aufgabegut aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schleppmittel, Wasser und Methylacetat enthält;

(b) gekennzeichnet durch ein Überführen der dampfförmigen Phasenkomponente zu einer eingebundenen Trennzone und darin ein Trennen und ein Wiedergewinnen einer wesentlichen Fraktion des Methylacetats als ein Dampf, während gleichzeitig Wasser, Schleppmittel und eine kleinere Menge an Methylacetat als eine flüssige Phase gesammelt werden;

(c) eine Trennung der resultierenden flüssigen Phase in (1) eine organische Phase, welche in erster Linie Schleppmittel mit geringeren Mengen an Wasser und Methylacetat enthält, und (2) eine wässrige Phase, welche in erster Linie Wasser mit einer geringeren Menge an Methylacetat enthält; und

(d) ein Zurückführen der organischen Phase in die Destillationszone.

[0013] Gemäß einem anderen Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren für die Herstellung einer aromatischen Karbonsäure, vorzugsweise von Terephthalsäure, durch eine Flüssigphasenoxidation eines Vorläufers jener Säure, d. h. Paraxylen, in der Essigsäure in Anwesenheit eines Katalysatorsystems, wobei dieses Verfahren umfasst:

(a) ein Überkopftrennen aus einer Oxidationsreaktion eines dampfförmigen Stromes, der enthält; die Essigsäure, Wasser, das bei der Oxidationsreaktion erzeugt worden ist, und Methylacetat, das als ein Nebenprodukt bei der Oxidationsreaktion gebildet worden ist;

(b) ein Abzweigen aus dem Überkopfdampfstrom einer ersten flüssigen Phasenkomponente, welche die Essigsäure, Wasser und Methylacetat enthält;

(c) eine azeotrope Destillation dieser ersten flüssigen Phasenkomponente in der Anwesenheit eines organischen Schleppmittels, das ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat, um eine zweite flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure umfasst, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in der ersten flüssigen Phase aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schleppmittel, Wasser und Methylacetat enthält;

(d) ein Kondensieren der dampfförmigen Phasenkomponente unter Bedingungen, bei welchen das organische Schleppmittel und das Wasser kondensieren, während ein wesentlicher Teil des Methylacetats in der Dampfphase verbleibt;

- (e) ein Wiedergewinnen des Methylacetats in der Dampfphase;
- (f) eine Trennung des organischen Schlepptmittels und des Wasserkondensats aus dem Schritt (d) in eine organische Phase und in eine wässrige Phase;
- (g) ein Zurückführen der organischen Phase in die Destillationssäule; und
- (h) ein Zurückführen von mindestens einem Teil des zurück gewonnenen Methylacetats zu der Oxidationsreaktion in der Flüssigphase.

[0014] Das verbesserte Verfahren gemäß der Erfindung macht es in einer kommerziellen Größenordnung ökonomisch machbar, im Wesentlichen die gesamte Menge an Methylacetat zurück zu dem Oxidationsreaktor zu führen, Methylacetat das als ein Nebenprodukt während der Oxidationsreaktion gebildet worden ist und das über einen Überkopfdampfstrom aus der Reaktionszone herausgezogen worden ist, wodurch eine feststehende Konzentration an Methylacetat derart festgelegt wird, dass die Herstellung der Verunreinigung in dem Oxidationsreaktor, d. h. in der Zone der Oxidationsreaktion, durch die Zerstörung desselben wieder ausgeglichen wird. Auf diese Weise kann eine wesentliche Menge an Methylacetat zurück in den Oxidationsreaktor geführt werden, ohne dass man dadurch eine Verminderung bei der Energieeinsparung in Kauf nehmen müsste, Energieeinsparung welche anderweitig möglich gemacht wird, wenn man die azeotrope Destillation anwendet, um das Wasser von der Essigsäure zu trennen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0015] **Fig. 1** ist ein schematisches Verfahrensdigramm, welches eine Ausführungsform der Erfindung darstellt, bei welcher Wasser über eine azeotrope Destillation von dem aus Essigsäure bestehenden Lösungsmittel getrennt wird und bei welcher Methylacetat zurückgeführt wird.

[0016] **Fig. 2** ist ein schematisches Diagramm einer alternativen Ausführung der Erfindung der Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt ein verbessertes Verfahren für die Herstellung einer aromatischen Karbonsäure bzw. Karbonsäure dar, insbesondere von Terephthalsäure, durch eine Oxidation in der flüssigen Phase eines Vorläufers dieser Säure, d. h. Paraxylen, in Essigsäure in Anwesenheit eines Katalysatorsystems, wobei dieses Verfahren umfasst:

- (a) eine Steuerung der Reaktionswärme durch ein Überkopffentfernen eines dampfförmigen Stromes aus der Oxidationsreaktionszone, wobei dieser Strom sich zusammensetzt aus der Essigsäure, dem Wasser, das bei der Reaktion erzeugt worden ist, und dem Methylacetat, das als ein Nebenprodukt bei der Oxidationsreaktion gebildet worden ist, und das ein Esterderivat des aus der aliphatischen Säure bestehenden Lösungsmittels ist;
- (b) ein Abzweigen einer ersten flüssigen Phasenkomponente aus dem Überkopfdampfstrom, welche die Essigsäure, Wasser und Methylacetat enthält;
- (c) eine azeotrope Destillation dieser ersten flüssigen Phase in Anwesenheit eines organischen Schlepptmittels, das ausgewählt wird unter n-Propylacetat und Isobutylacetat, um eine zweite flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure enthält, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in der ersten flüssigen Phase aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schlepptmittel, Wasser und Methylacetat enthält;
- (d) ein Kondensieren der dampfförmigen Phasenkomponente unter Bedingungen, bei welchen das organische Schlepptmittel und das Wasser kondensieren, während ein wesentlicher Teil des Methylacetats in der Dampfphase verbleibt;
- (e) ein Wiedergewinnen des Methylacetats in der Dampfphase;
- (f) eine Trennung des organischen Schlepptmittels und des Wasserkondensats aus dem Schritt (d) in eine organische Phase und in eine wässrige Phase;
- (g) ein Zurückführen der organischen Phase in die Destillationssäule; und
- (h) ein Zurückführen von mindestens einem Teil des zurück gewonnenen Methylacetats zu der Oxidationsreaktionszone.

[0018] Die erste flüssige Phasenkomponente, die aus dem Überkopfdampfstrom abgezweigt worden ist, kann isoliert werden durch ein Kondensieren eines wesentlichen Anteils der kondensierbaren Komponenten des Überkopfstromes in einer oder in mehreren Phasen. In Abhängigkeit davon, wie das Verfahren betrieben wird, kann die erste flüssige Phase eine an Wasser relativ reiche, an Karbonsäure relativ magere Fraktion (Wasserentzugsstrom) des Kondensats aufweisen, mit einer entsprechenden an Wasser relativ mageren, an Karbonsäure relativ reichen Fraktion. Die an Karbonsäure reiche Fraktion wird als ein Rückflussstrom in die Oxidationsreaktion zurückgeführt, d. h. in die Reaktionszone oder in den Oxidationsreaktor. In dem Fall, wo die an

Karbonsäure reiche Fraktion als ein Rückfluss in die Oxidationsreaktion zurückgeführt wird, wird man verstehen, dass ein Teil des Methylacetats notwendigerweise an der azeotropen Destillation vorbeigeführt und direkt über den Rückflussstrom in die Oxidationsreaktion zurückgeführt wird. Wo daher weiter oben auf die Zurückführung der gesamten Menge an Methylacetat zu der Oxidationsreaktion Bezug genommen wird, kann einiges davon über eine azeotrope Destillation zurückgeführt werden und einiges davon über den Rückflussstrom. Zusätzlich dazu hat man in der Praxis beobachtet, dass ein gewisser Anteil des Methylacetats im Anschluss an jene Kondensation des Überkopfstromes in der Dampfform verbleiben kann. Diese Fraktion des Methylacetats kann in einem Absorber zurück gewonnen werden und, wenn dies erwünscht ist, auch zu der Oxidationsreaktion zurückgeführt werden.

[0019] Die Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Karbonsäure, bei welchen die vorliegende Erfindung am besten anwendbar ist, sind solche Verfahren, welche auf einem kommerziellen Maßstab für die Herstellung von Terephthalsäure und von Isophthalsäure zur Anwendung gelangen.

[0020] In der Praxis kann das Aufgabegut, welches der azeotropen Destillation zugeführt wird, auch wässrige Zuführungsbestandteile enthalten, welche von anderen Aspekten des Verfahrens für die aromatische Karbonsäure abgezweigt worden sind, wie zum Beispiel von dem Reinigungsschritt, wie er in EP-A-498501 beschrieben worden ist, Veröffentlichung deren Lehren durch Referenznahme mit hierin eingebunden werden. Somit kann die aromatische Karbonsäure, welche durch die Oxidationsreaktion, auf die oben Bezug genommen worden ist, hergestellt worden ist, in Wasser aufgelöst werden, um eine wässrige Lösung zu bilden, und sie kann dann durch eine Hydrierung unter Bedingungen einer erhöhten Temperatur und eines erhöhten Druckes gereinigt werden. Im Anschluss an die Hydrierung wird die gereinigte, aromatische Karbonsäure von der Mutterlauge getrennt, und die Mutterlauge wird der azeotropen Destillationssäule als solche zugeführt und/oder sie wird nach einer weiteren Behandlung zugeführt (wobei zum Beispiel eine Fällung und eine Abtrennung von einer weniger reinen aromatischen Karbonsäure mit impliziert sein kann).

[0021] Die Erfindung wird jetzt an Hand von auf Computersimulationen beruhenden Beispielen dargestellt, wobei Referenz auf die **Fig. 1** und **2** genommen wird. Vier Fälle sind geprüft worden, bei denen Wasser von Essigsäure getrennt wurde unter Verwendung von Normalpropylacetat als dem organischen Schleppmittel mit variierenden Mengen an vorhandenem Methylacetat und mit variierenden Säulenkonfigurationen.

[0022] Der Wasserentzug und die kombinierten Zuführungen zu einem Trennungszug sind in Tabelle 1 zusammengefasst und die Ergebnisse aus den Simulationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wird Bezug auf **Fig. 1** genommen, hier umfasst ein Aufgabestrom **10** zu der Destillationssäule **12** (welche vom Typ einer gepackten Säule oder einer Plattensäule sein kann) den Wasserentzug, der aus dem an dem Oxidationsreaktor Überkopf angeordneten Kondensatorsystem erzielt wird, welches dem Oxidationsreaktor für die Herstellung von Terephthalsäure zugeordnet wird. Ein wenig von dem Kondensat, das nach der Wasserentnahme zurückbleibt, wird auf typische Weise direkt zu dem Reaktor zurückgeführt. Zusätzlich wird eine weitere Zuführung **15** gezeigt, welche dazu bestimmt ist, kombinierte Aufgabeströme zu der Destillationssäule **12** ausgehend von anderen Teilen der Anlage oder des Herstellungsverfahrens darzustellen. Der Säule **12** wird Wärme über einen Aufkocher **11** an der Fraktionierkolonne zugeführt. Ein organisches Schleppmittel mit einem niedrigen Siedepunkt, etwa n-Propylacetat, wird der Säule über eine Versorgungslinie **14** zugeführt, und die Säule wird so betrieben, dass ein Durchdringen des Schleppmittels bis zu einer Höhe unterhalb des Aufgabestroms **10** gewährleistet ist, wodurch das Aufgabegut **10** an einem an Schleppmittel reichen Bereich in die Säule eintritt. Die Zuführung **15** stellt eine Kombination von anderen möglichen wässrigen Zuführungen (Flüssigkeit oder Dampf) dar, welche an anderen Punkten entlang der Höhe der Säule entweder innerhalb oder unterhalb der azeotropen Zone eingeführt werden können. Diese Aufgabegüter können von einem Hochdruckabsorber und/oder von einem ersten und einem zweiten Kristallisationsgefäß abgezweigt werden, welche ebenfalls mit dem Oxidationsreaktor assoziiert sein können oder die Zuführungen können von einem Reinigungsverfahren herkommen. Im Betrieb wird die primäre Zuführung der Strom von dem Wasserentzug sein, welcher aus dem Überkopfsystem des Reaktors abgezweigt wird, und welcher im Allgemeinen mehr Wasser beisteuern wird als irgendeine der anderen Zuführungen, welche wahlweise vorhanden sein werden. In einigen Fällen können solche anderen Zuführungen, welche innerhalb des Stromes **15** dargestellt sind, mit der Zuführung kombiniert werden, welche aus dem Überkopfcondensatorsystem des Reaktors stammt und als ein einzelnes Aufgabegut in die Säule **12** eingeführt werden.

[0023] Das Bodenprodukt, welches über die Linie **13** aus dem Boden der Säule **12** entzogen wird, enthält Essigsäure mit einem verhältnismäßig geringen Wassergehalt im Vergleich zu demjenigen in dem hereinkommenden Aufgabestrom **10** und er ist geeignet für das Zurückführen zu der Oxidationsreaktion. Das Kopfprodukt an dem Kopfe der Säule **12** wird in einem Überkopf zu der Säule angeordneten Kondensatorsystem **16** abgekühlt, und das Kondensat wird zu dem Phasentrenner **18** geleitet, wo das Kondensat getrennt wird in eine organische Phase (in erster Linie organisches Schleppmittel mit einer geringen Menge an Wasser und etwas Methylacetat, Paraxylen und anderen organischen Bestandteilen) und in eine wässrige Phase, welche eine geringe Menge an Schleppmittel und, inter alia, etwas Methylacetat enthält. Die organische Phase, welche im Wesentlichen Schleppmittel enthält, wird wieder über die Versorgungslinie **14** in die Destillationssäule einge-

führt, während die wässrige Phase einer Strippingsäule **22** über die Versorgungslinie **20** zugeleitet wird, im Hinblick auf die Zurückgewinnung von Schleppmittel über die Versorgungslinie **24** und zwecks Zurückführung zu der azeotropen Destillationssäule und zwecks Zurückgewinnung von Methylacetat als ein in der Dampfphase anfallendes Kopfprodukt, welches in dem Kondensator **26** kondensiert wird. Ein Teil des zurückgeführten Methylacetats fließt über die Versorgungslinie **28** zu der Strippingsäule zurück und der Rest wird über die Versorgungslinie **30** zurück gewonnen.

[0024] In der Strippingsäule **22** findet die Wärmeversorgung über einen Aufkocher **34** an der Fraktionierkolonne statt, und die Säule umfasst jeweils obere und untere gepackte Abschnitte oder Plattenabschnitte **36** und **38**, wobei die wässrige Phase aus der Trennvorrichtung **18** über die Versorgungslinie **20** in die Säule geführt wird. Eine Trennvorrichtung **40** wird innerhalb der Strippingsäule **22** bereitgestellt, was einen Durchtritt des Dampfes in der Säule **22** nach oben erlaubt, aber was auch einen Durchtritt der flüssige Phase nach unten verhindert. Die Trennvorrichtung **40** dient dazu, eine an Schleppmittel reiche Fraktion zu sammeln, welche über die Versorgungslinie **24** zu dem Phasentrenner zurückgeführt wird. Alternativ kann die an Schleppmittel reiche Fraktion, welche aus der Vorrichtung **40** zurück gewonnen worden ist, verarbeitet werden, um Wasser daraus zu entfernen (nicht gezeigt), und das Schleppmittel kann dann direkt in die Säule **12** geleitet werden, z. B. über eine Rückflusslinie **14**. Das aus der Strippingsäule erhaltene Bodenprodukt enthält Wasser, welches weitgehend frei von Schleppmittel ist, sowie organische Bestandteile und es wird über die Versorgungslinie **33** entfernt.

[0025] Soweit wie dies bis jetzt beschrieben worden ist, kann das Verfahrensschema der **Fig. 1** Aufgabeströme bewältigen, in welchen der Gehalt an Methylacetat gering ist, typischerweise wo der Gehalt an Methylacetat 30- bis 100-mal kleiner ist als der auf eine Gewichtsbasis bezogene Wassergehalt. Wenn es jedoch erwünscht ist, Methylacetat zu der Oxidationsreaktionszone zurückzuführen, dann wird die Konzentration an Methylacetat des Wasserentnahmestromes, welcher aus dem Überkopfkondensatorsystem des Reaktors abgezweigt worden ist (d. h. aus der Versorgungslinie **10**), dazu neigen, relativ hoch zu sein (typischerweise in dem Bereich von 2 bis 10%, aber gewöhnlich in demjenigen von 4 bis 9%, bezogen auf die Gewichtsbasis des Wasserentnahmestromes) und sie wird nachteilig sein für eine effiziente, d. h. optimale ökonomische Betriebsweise der azeotropen Destillationssäule. Insbesondere wird die Menge an wässriger Phase aus der Kondensation der Überkopffphase aus der Säule **12** dazu neigen abzunehmen, was die Ursache dafür ist, dass die Wärmebelastung in der Säule ansteigt. Demzufolge liegt ein ernster demotivierender Faktor vor, die azeotrope Destillation unter Bedingungen anzuwenden, bei denen das Zurückführen des Methylacetats zu dem Oxidationsreaktor erwünscht ist. Dies wird dargestellt durch einen Vergleich des Falles 1 und des Falles 2 in der Tabelle 2, welche Fälle nach der Betriebsweise modelliert wurden, wie sie oben beschrieben worden ist.

[0026] Das auftretende Problem, wenn hohe Konzentrationen an Methylacetat in dem Aufgabestrom **10** vorhanden sind, wird mit Hilfe der vollständigen Durchführungsform nach der **Fig. 1** überwunden, indem man den Verfahrensschritt der Kondensation stromaufwärts des Phasenseparators **18** so steuert, dass es ermöglicht wird, einen an Methylacetat reichen Dampfstrom zu erhalten, wodurch die Menge an Methylacetat, welche über den Kondensator zu dem Phasenseparator **18** geleitet wird, auf solche Mengenanteile vermindert werden kann, die besser zu managen und zu handhaben sind, ohne dass dadurch in materieller Hinsicht die Effizienz der Arbeitsweise des Verfahrens für eine azeotrope Destillation beeinträchtigt wird. Daher wird, wie in **Fig. 1** gezeigt, das Kondensatorsystem **16** unter Bedingungen betrieben, bei denen ein Seitenstrom **32** einer Dampfphase, welcher reich an Methylacetat ist, erhalten wird, wobei dieser Seitenstrom **32** direkt zu der Strippingsäule **22** gelenkt wird, wie es für die Zurückgewinnung des Methylacetats und des in dem Seitenstrom enthaltenen Schleppmittels gezeigt ist. Der Vorteil des Arbeitens mit einem Dampfseitenstrom **32**, von dem Kondensator **16** zu der Strippingsäule **22**, ist durch den Fall **3** in der Tabelle 2 dargestellt.

[0027] **Fig. 2** stellt eine alternative Ausführung der Erfindung dar, welche im Allgemeinen ähnlich wie die Ausführung der **Fig. 1** ist, derart, dass ähnliche Referenzkennzeichen verwendet werden, um Komponenten zu identifizieren, welche in der Art und Weise funktionieren, wie sie bei der Bezugnahme auf die Ausführung der **Fig. 1** beschrieben worden ist. In der Ausführung der **Fig. 2** ist die Säule **12** gestreckt, d. h. sie ist verlängert, um den Abschnitt **42** in dem oberen Teil derselben mit einzubinden, in dem eine wesentliche Fraktion des Methylacetats als eine dampfförmige Phase getrennt wird und in dem eine Trennvorrichtung **44** installiert ist, um das Schleppmittel, Wasser und eine kleine Menge an Methylacetat als eine flüssige Phase aufzusammeln für die Zuführung über die Versorgungslinie **46** zu dem Phasenseparator **18**. Der Überkopfdampfstrom aus dem Abschnitt **42** wird zu dem Überkopikondensator **48** geleitet, um das Methylacetat zu kondensieren, und das Kondensat fließt teilweise über die Versorgungslinie **50** zurück, und teilweise wird es für die Zurückführung zu der Oxidationsreaktion über die Versorgungslinie **52** entfernt, wie dies gezeigt ist.

[0028] Die Trennvorrichtung **18** dient dazu, die über die Versorgungslinie **46** zugeführte flüssige Phase in eine organische Phase zu trennen, welche über die Versorgungslinie **54** wieder in die Säule **12** eingeführt wird an einem Punkt unterhalb der Trennvorrichtung **44**, und in eine wässrige Phase, welche über die Versorgungslinie **20** zu der Strippingsäule **22** geleitet wird. Verglichen mit der Ausführung der **Fig. 1** erfordert die Ausführung der **Fig. 2** kein Überkopfkondensatorsystem, welches für die Wiedergewinnung des Methylacetats mit zu der

Strippingsäule **22** gehört. Stattdessen wird die an Methylacetat reiche dampfförmige Phase über die Versorgungslinie **56** zu der Säule **12** an dem Abschnitt **42** dieser Ausführung zurückgeführt, und dies ist als der Fall 4 in der Tabelle 2 modelliert worden.

TABELLE 1

Fall Nummer und Ströme	Essigsäurefluss kg/h	Wasserfluss kg/h	Methylacetatfluss kg/h
Wasserentnahme -1	57.115	20.762	360
Wasserentnahme -2	57.115	20.762	1983
Wasserentnahme -3	57.115	20.762	1983
Wasserentnahme -4	57.115	20.762	1983
Kombinierte Aufgaben -1	117.158	28.789	440
Kombinierte Aufgaben -2	117.158	28.789	2357
Kombinierte Aufgaben -3	117.158	28.789	2357
Kombinierte Aufgaben -4	117.158	28.789	2357

TABELLE 2

	Fall 1*	Fall 2*	Fall 3	Fall 4
Kombinierte Wärmelast (MW)	22,15	34,2	23,01	21,83
Zurückgewonnenes Methylacetat (kg/h)	421	2347	2335	2336
Methylacetat, Prozent der organischen Phase aus dem Dekanter	6,9	32,4	6,3	1,5
Wasser, Prozent der organischen Phase aus dem Dekanter	3,4	3,6	3,4	3,4
Prozent der wässrigen Phase aus dem Dekanter	13,34	10,92	14,09	13,12

Vergleichender Lauf

Patentansprüche

1. Verfahren für eine azeotrope Destillation eines Aufgabegutes, bei welchem das Aufgabegut Essigsäure, Wasser und eine Esterverunreinigung umfasst, welche letztere aus einem Methylacetat besteht; Verfahren welches umfasst:

(a) ein Durchführen einer azeotropen Destillation in Anwesenheit eines organischen Schlepptomittels, das ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat, um eine flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure umfasst, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in dem Aufgabegut aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schlepptomittel, Wasser und Methylacetat enthält;

(b) ein Kondensieren der dampfförmigen Phasenkomponente;

(c) eine Trennung des Kondensats in (1) eine organische Phase, welche in erster Linie ein Schlepptomittel mit geringeren Mengen an Wasser und Methylacetat enthält, und (2) eine wässrige Phase, welche in erster Linie Wasser mit geringeren Mengen an Schlepptomittel und Methylacetat enthält; und

(d) ein Zurückführen der organischen Phase in die Destillationssäule, gekennzeichnet durch ein Steuern der Kondensation der dampfförmigen Phasenkomponente stromaufwärts zu der Trennung der Kondensatphasen, wobei Methylacetat und eine geringere Menge an Schlepptomittel in der dampfförmigen Phase verbleiben.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, weiterhin gekennzeichnet durch ein gleichzeitiges Strippen der wässrigen Phase und der dampfförmigen Phase in einer Strippingzone zum Zurückgewinnen von Wasser als ein Bodenprodukt, einer flüssigen Fraktion, die reich an Schlepptomittel ist und einer dampfförmigen Fraktion, die Methylacetat enthält.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, weiterhin gekennzeichnet durch eine Kondensation der dampfförmigen Fraktion und durch ein Zwückführen von mindestens einem Teil des Kondensats dieser dampfförmigen Frak-

tion als einen Rückfluss zu der Strippingzone.

4. Verfahren für eine azeotrope Destillation eines Aufgabegutes, bei welchem das Aufgabegut Essigsäure, Wasser und eine Esterverunreinigung umfasst, welche letztere aus einem Methylacetat besteht, Verfahren welches umfasst:

- (a) ein Durchführen der azeotropen Destillation in Anwesenheit eines organischen Schlepptmittels, das ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat in einer Destillationszone, um eine flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure umfasst, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in dem Aufgabegut aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schlepptmittel, Wasser und Methylacetat enthält;
- (b) gekennzeichnet durch ein Überführen der dampfförmigen Phasenkomponente zu einer eingebundenen Trennzone und darin ein Trennen und ein Wiedergewinnen einer wesentlichen Fraktion des Methylacetats als ein Dampf, während gleichzeitig Wasser, Schlepptmittel und eine kleinere Menge an Methylacetat als eine flüssige Phase gesammelt wird;
- (c) eine Trennung der resultierenden flüssigen Phase in (1) eine organische Phase, welche in erster Linie Schlepptmittel mit geringeren Mengen an Wasser und Methylacetat enthält, und (2) eine wässrige Phase, welche in erster Linie Wasser mit einer geringeren Menge an Methylacetat enthält; und
- (d) ein Zurückführen der organischen Phase in die Destillationszone.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, weiterhin gekennzeichnet durch ein Strippen der wässrigen Phase in eine Strippingzone, zum Zurückgewinnen von Wasser als ein Bodenprodukt und von einer dampfförmigen Fraktion, welche Methylacetat enthält.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, weiterhin gekennzeichnet durch ein Zurückführen der dampfförmigen Fraktion als einen Rückfluss in die Trennzone.

7. Verfahren für die Herstellung einer aromatischen Carboxylsäure durch eine Flüssigphasenoxidation eines Vorläufers jener Säure in der Essigsäure in Anwesenheit eines Katalysatorsystems, wobei dieses Verfahren umfasst:

- (a) ein Überkopfentfernen aus einer Oxidationsreaktion eines dampfförmigen Stromes, der enthält; die Essigsäure, Wasser, das bei der Oxidationsreaktion erzeugt worden ist, und Methylacetat, das als ein Nebenprodukt bei der Oxidationsreaktion gebildet worden ist;
- (b) ein Abzweigen aus dem Überkopfdampfstrom einer ersten flüssigen Phasenkomponente, welche die Essigsäure, Wasser und Methylacetat enthält;
- (c) eine azeotrope Destillation dieser ersten flüssigen Phasenkomponente in Anwesenheit eines organischen Schlepptmittels, das ausgewählt wird zwischen n-Propylacetat und Isobutylacetat, um eine zweite flüssige Phasenkomponente zu erzeugen, welche die Essigsäure umfasst, welche einen verminderten Wassergehalt relativ zu dem Wassergehalt in der ersten flüssigen Phase aufweist, sowie eine dampfförmige Phasenkomponente, welche das organische Schlepptmittel, Wasser und Methylacetat enthält;
- (d) ein Kondensieren der dampfförmigen Phasenkomponente unter Bedingungen, bei welchen das organische Schlepptmittel und das Wasser kondensieren, während ein wesentlicher Teil des Methylacetats in der Dampfphase verbleibt;
- (e) ein Wiedergewinnen des Methylacetats in der Dampfphase;
- (f) eine Trennung des organischen Schlepptmittels und des Wasserkondensats aus dem Schritt (d) in eine organische Phase und in eine wässrige Phase;
- (g) ein Zurückführen der organischen Phase in die Säule; und
- (h) ein Zurückführen von mindestens einem Teil des zurückgewonnenen Methylacetats zu der Oxidationsreaktion in der Flüssigphase.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem die aromatische Carboxylsäure eine Terephthalsäure ist und der Vorläufer von dieser Säure Paraxylen ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

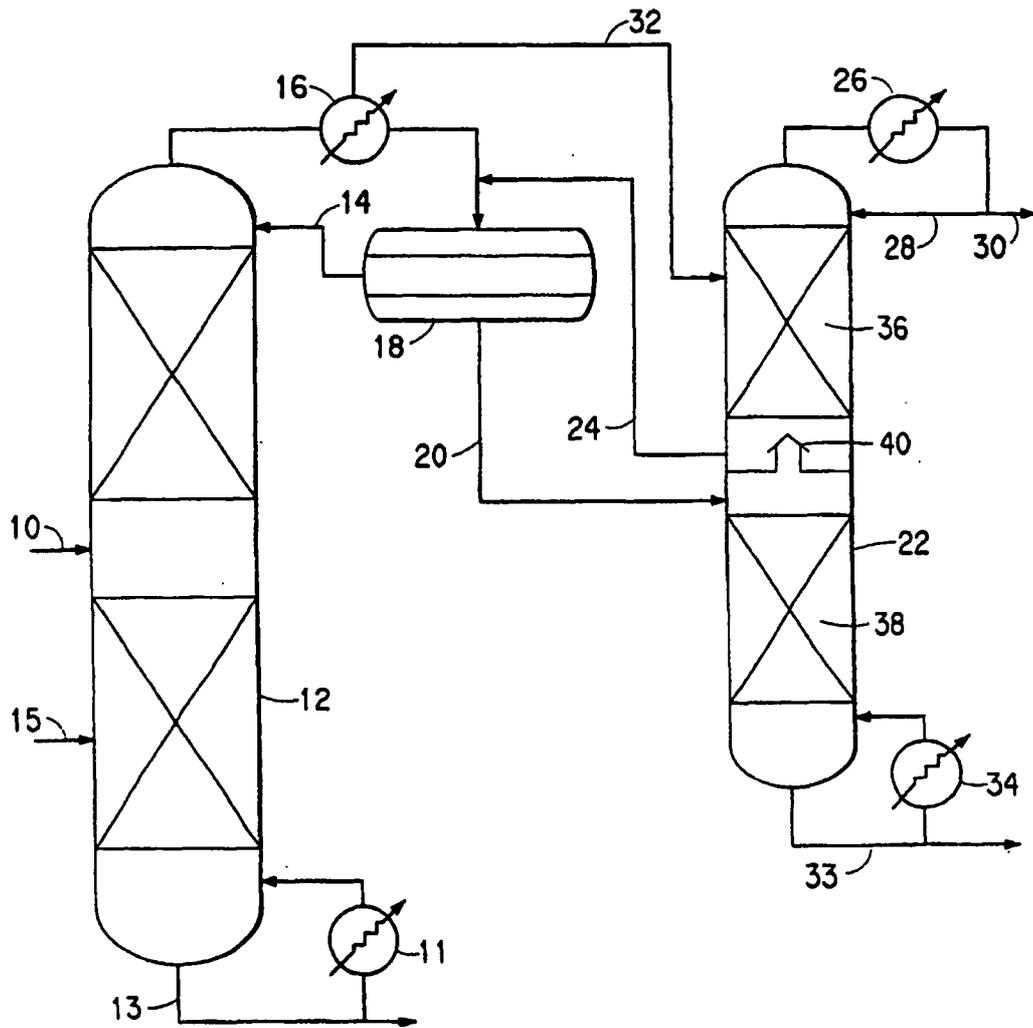


FIG. 1

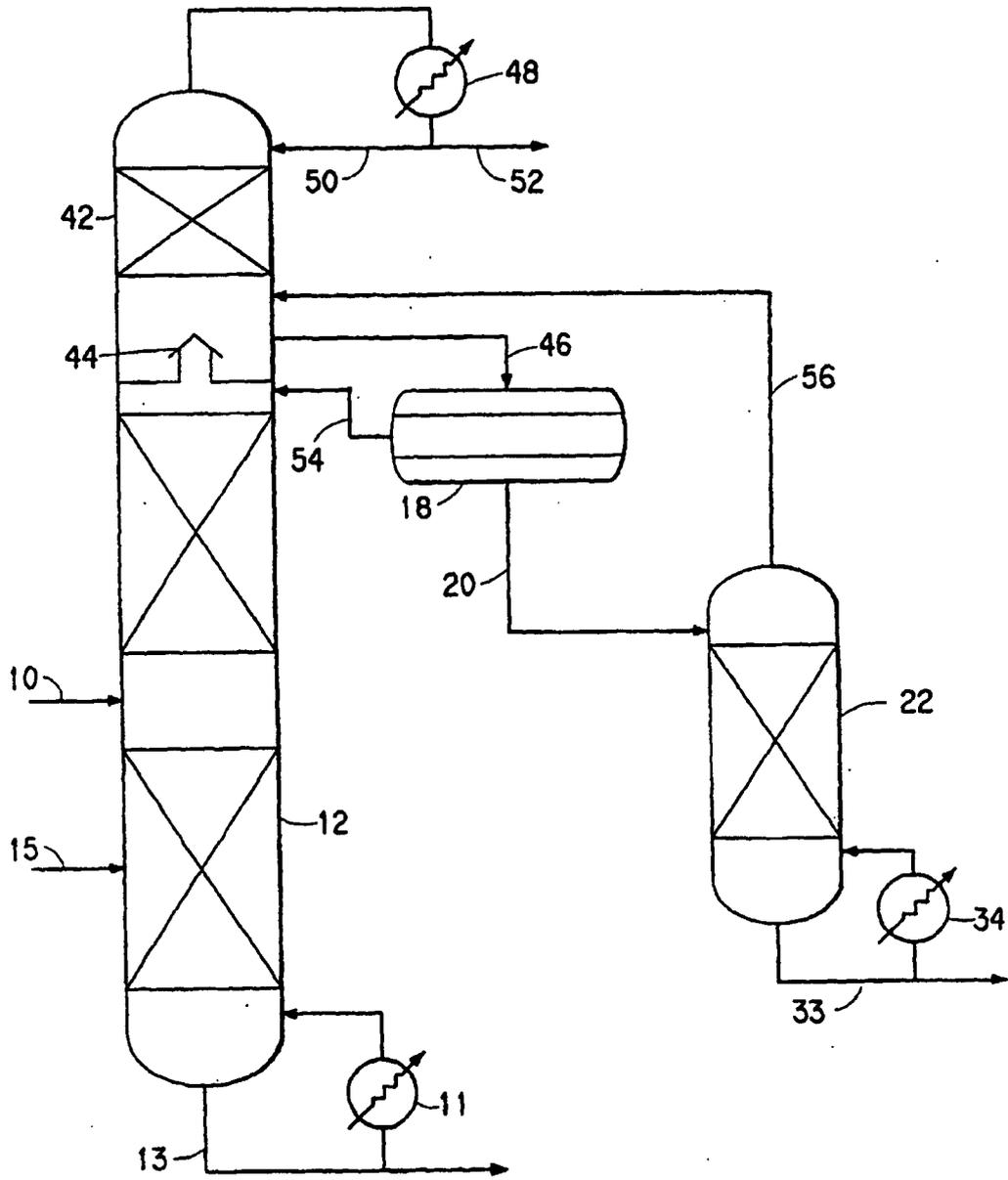


FIG. 2