

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 82 04306**

---

⑤④ Procédé continu de production d'acide téréphtalique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 63/26, 51/265.

②② Date de dépôt..... 15 mars 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 16 mars 1981, n° 244,141.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 37 du 17-9-1982.

---

⑦① Déposant : LABOFINA SA, résidant en Belgique.

⑦② Invention de : Jacques D. V. Hanotier et Monique J. S. Hanotier-Bridoux.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : R. Baudin,  
10, rue de la Pépinière, 75008 Paris.

- 1 -

La présente invention se rapporte à la production d'acide téréphtalique, et plus spécialement à la production, avec un rendement élevé, d'acide téréphtalique de  
5 bonne qualité, par oxydation de p-xylène en phase liquide selon un procédé continu à plusieurs étapes, sans recourir à l'utilisation d'un diluant étranger du type acide carboxylique, puis recristallisation à température élevée de l'acide téréphtalique brut obtenu.

10 Un problème important dans la fabrication d'acide téréphtalique par oxydation d'un précurseur tel que p-xylène, acide p-toluique et/ou p-tolualdéhyde, réside dans le fait que l'acide téréphtalique est un solide insoluble et infusible dans la plupart des conditions pratiques. Sa  
15 manipulation et sa séparation des autres composés du mélange réactionnel requièrent par conséquent l'usage d'un milieu de suspension. Généralement, on utilise l'acide acétique à cet effet. Ainsi, dans le brevet USA No. 3064044, on décrit un procédé en deux étapes selon lequel le p-xy-  
20 lène est d'abord oxydé à une température relativement basse, entre 150 et 205°C, en présence d'un catalyseur de métal lourd, d'une source de brome et d'une solution aqueuse d'acide acétique comme diluant.

Les composés partiellement oxydés provenant de la  
25 première étape d'oxydation sont ensuite oxydés en acide téréphtalique à température plus élevée, c'est-à-dire 185 à 225°C, et sous des conditions pratiquement anhydres. On obtient par ce procédé un acide téréphtalique de qualité améliorée, par comparaison avec les méthodes antérieures  
30 selon lesquelles l'oxydation du p-xylène est effectuée en une seule étape.

Cependant, comme indiqué dans le brevet anglais No. 1555246, le concept d'utilisation d'une combinaison  
d'oxydations primaire et secondaire a pour effet indésirable  
35 d'accroître, de plus du double, la consommation par combustion d'acide acétique par rapport à un procédé où l'oxydation s'effectue en une seule étape, du fait de la température plus élevée régnant pendant l'oxydation secondaire et au cours de laquelle on utilise de l'acide acétique  
40 pratiquement anhydre ainsi que des concentrations en

- 2 -

composés catalytiques qui sont appropriées pour les températures plus basses de l'oxydation primaire, mais non appropriées pour une oxydation à température plus élevée.

5 L'accroissement de consommation d'acide acétique est dû à l'accroissement de température de l'oxydation secondaire, à la concentration en catalyseur métallique d'oxydation, au temps de séjour et à la diminution de la teneur en eau du solvant acide acétique ". (page 1, lignes 40-45, et  
10 page 2, lignes 1-3).

Afin d'éviter les problèmes associés à l'utilisation d'acide acétique comme milieu de suspension pour l'acide téréphtalique, on a proposé dans le brevet U.S. No. 3406196 un procédé en deux étapes qui comprend une première étape  
15 d'oxydation du p-xylène jusqu'à ce que une majeure partie de celui-ci soit transformé en composés partiellement oxydés, cette oxydation étant réalisée à une température relativement basse, particulièrement entre 155 et 175°C, en l'absence d'acide acétique et de préférence en présence  
20 de pas plus de 10% en poids d'eau, avec un métal lourd comme catalyseur et une source de brome. Les produits d'oxydation qui en résultent sont ensuite oxydés au cours d'une seconde étape, à température élevée, particulièrement entre 225 et 250°C, en présence d'une quantité supplémen-  
25 taire d'eau pour maintenir une suspension manipulable, et au cours de laquelle les produits partiellement oxydés de la première étape sont transformés en acide téréphtalique. Dans ces conditions, on a obtenu un rendement global en acide polycarboxylique, basé sur le composé polyalkyle aromatique de départ, de l'ordre de 85% et généralement  
30 de 90% ou plus. (colonne 9, lignes 72-75).

Bien que les problèmes associés à l'utilisation d'acide acétique soient éliminés lorsque l'on travaille selon l'enseignement de ce dernier brevet, certaines autres  
35 difficultés restent, ce qui rend le procédé difficile à appliquer en pratique. Ainsi par exemple, les températures élevées pratiquées au cours de la seconde étape, combinées avec la présence d'eau, d'un composé de brome comme l'acide bromhydrique et les acides organiques légers nécessairement  
40 présents dans le système comme produits de dégradation,

conduisent à de sévères problèmes de corrosion. Lorsque, au cours d'un essai pour réduire ces problèmes de corrosion, on n'utilise pas le composé de brome, la dégradation ainsi que d'autres réactions secondaires des composés partiellement oxydés deviennent si importantes aux températures élevées pratiquées dans la seconde étape, que l'acide téréphtalique est fortement coloré et que le rendement global, basé sur le p-xylène consommé, devient très faible et est inacceptable.

Une autre difficulté de ce procédé en deux étapes se rapporte à la récupération et au recyclage du catalyseur de métal lourd, spécialement lorsque le procédé est réalisé en continu. Selon ce brevet, le passage de la première à la seconde étape d'oxydation implique un accroissement suffisant en température, avec ajout d'une quantité supplémentaire d'eau au cours de la seconde étape. On continue ensuite la réaction jusqu'à ce que l'absorption d'oxygène cesse. On refroidit ensuite le mélange réactionnel et les cristaux d'acide téréphtalique sont filtrés et lavés à l'eau.

Naturellement, le catalyseur de métal lourd reste dissous dans la solution mère aqueuse, avec pour conséquence pratique, la nécessité d'enlever de grandes quantités d'eau, p.ex. par distillation, pour récupérer ce catalyseur, ce qui accroît le coût de production d'acide téréphtalique d'une manière significative.

Récemment, dans le brevet US No. 4 278 810, la demanderesse a décrit un procédé d'oxydation de p-xylène selon lequel on utilise de l'eau au lieu d'acide acétique. En conséquence, on évite complètement les difficultés rencontrées avec la plupart des autres méthodes et se rapportant à la consommation, à la manipulation et à la récupération d'acide acétique. Ce nouveau procédé consiste à introduire du p-xylène dans une zone d'oxydation, qui contient, en plus du p-xylène qui n'a pas réagi, des produits d'oxydation partiellement oxydés, de l'acide téréphtalique, un catalyseur de métal lourd, comme le cobalt et/ou le manganèse en quantités convenables, et de l'eau comme diluant. On n'utilise aucun composé de brome, et en

- 4 -

plus, comme le température pratiquée est relativement douce, on n'a pas de sérieux problèmes de corrosion, de telle sorte que l'on peut utiliser des matériaux conventionnels, comme  
5 l'acier inoxydable, pour le réacteur et les autres parties de l'équipement. Comme on l'enseigne dans la demande de brevet US No. 186101 de la Demanderesse, l'acide téréphtalique produit dans cette réaction peut être séparé en continu par gravité dans une colonne de sédimentation, dans laquelle  
10 il est lavé avec un contre-courant d'eau fraîche injectée près du pied de cette colonne. Les liqueurs de lavage récupérées au sommet de la colonne, sont introduites, du moins en majeure partie, dans la zone d'oxydation, afin de compenser l'eau qui a été entraînée sous forme de vapeur par  
15 le courant d'air. Lorsque la colonne est en régime, cette liqueur contient tous les composés solubles présents dans l'effluent du réacteur, le catalyseur de métal lourd inclus, qui est par conséquent automatiquement recyclé.

Cependant, lorsque l'on met en pratique cette méthode, il faut particulièrement prendre soin d'éviter  
20 d'accroître la concentration en eau, soit dans la zone d'oxydation, soit dans la colonne de sédimentation, afin de ne pas atteindre un niveau tel qu'il y ait séparation d'une phase riche en p-xylène qui n'a pas réagi. Dans la  
25 zone d'oxydation, une telle séparation de phase conduirait à des problèmes techniques liés à l'homogénéisation, la dispersion de l'oxygène et les effets de transfert de masse. Il peut même en résulter une désactivation complète du catalyseur, ce dernier passant dans la phase aqueuse, avec  
30 pour résultat l'arrêt immédiat de la réaction d'oxydation. Si d'autre part la séparation de phases se produit dans la colonne de sédimentation, on ne peut pas séparer efficacement l'acide téréphtalique des composés solubles dans l'eau du mélange réactionnel.

35 Afin d'éviter ces difficultés, on recommande de travailler à des températures suffisamment élevées, dépendant de la quantité d'eau et du p-xylène qui n'a pas réagi, présent dans le système. Pratiquement, lorsque l'on désire utiliser une quantité d'eau relativement importante,  
40 par exemple 30 à 60% en poids, afin de tirer partie de tous

- 5 -

les avantages pratiques de l'utilisation de l'eau comme diluant et de minimiser la quantité de produits partiellement oxydés occlus comme impuretés dans les cristaux d'acide téréphtalique, il est préférable d'appliquer une température comprise entre 180 et 200°C combinée avec une concentration relativement élevée en catalyseur. Dans ces conditions, l'oxydation de l'acide p-toluïque, qui est le principal produit intermédiaire d'oxydation du p-xylène s'effectue régulièrement avec des rendements élevés et à des débits pratiques. Cependant, on a trouvé qu'avec le p-xylène présent dans les mêmes conditions, il y avait une dégradation appréciable, ce qui a pour conséquence de réduire fortement le rendement global en acide téréphtalique, basé sur le p-xylène.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé amélioré de production d'acide téréphtalique.

La présente invention a également pour objet un procédé amélioré pour la production en continu d'acide téréphtalique de bonne qualité dans un milieu aqueux.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé selon lequel on obtient de l'acide téréphtalique avec un rendement élevé, par oxydation du p-xylène par de l'oxygène moléculaire, sous des conditions relativement douces et sans recourir à l'utilisation d'un activateur bromé.

Le procédé de la présente invention pour la production en continu d'acide téréphtalique à partir du p-xylène est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes, qui consistent à :

- a) oxyder le p-xylène dans une première zone d'oxydation à une température comprise entre environ 130 et 170°C en présence d'eau en une quantité ne dépassant pas environ 10%, et d'un mélange de sels de cobalt et de manganèse comme catalyseur, le temps de séjour dans cette première zone d'oxydation étant tel que pas plus d'environ 15% en poids du mélange réactionnel à l'équilibre consiste en acide téréphtalique,
- b) oxyder les composés partiellement oxydés formés dans la première zone d'oxydation dans une seconde zone d'oxydation

- en présence d'une quantité supplémentaire d'eau pour atteindre une concentration comprise entre environ 20 et environ 70% en poids de la phase liquide, et d'une quantité supplémentaire du même catalyseur que celui utilisé dans la première zone d'oxydation, à une température d'environ 180 à 200°C et à une pression suffisamment élevée pour maintenir une pression partielle d'oxygène d'au moins environ 0,49x10<sup>4</sup>Pa, le temps de séjour dans la seconde zone d'oxydation étant tel que pas plus d'environ 50% en poids du mélange réactionnel à l'équilibre est constitué d'acide téréphtalique, le p-xylène entraîné sous forme de vapeur hors de cette seconde zone d'oxydation étant recyclé dans la première zone d'oxydation,
- 5
- 10
- 15 c) transférer l'effluent de la seconde zone d'oxydation dans la première colonne de sédimentation dans laquelle on sépare les cristaux d'acide téréphtalique brut des composés solubles de l'effluent par gravité et on les lave par un contre-courant d'eau fraîche introduite près du pied de la
- 20
- colonne,
- d) recycler les composés solubles à la seconde zone d'oxydation, une partie de ceux-ci représentant environ de 2 à 20% étant dérivée vers la première zone d'oxydation pour procurer à cette dernière une quantité suffisante de
- 25
- catalyseur de métal lourd,
- e) chauffer la suspension de cristaux d'acide téréphtalique brut récupérés au pied de la première colonne de sédimentation, jusqu'à une température au moins 5°C plus élevée que nécessaire pour obtenir la solution résultante saturée
- 30
- en acide téréphtalique,
- f) transférer la solution résultante d'acide téréphtalique brut dans une zone de cristallisation dans laquelle on la refroidit à une température non inférieure à 185°C, et dans laquelle on sépare les cristaux d'acide téréphtalique purifié,
- 35
- g) transférer la suspension d'acide téréphtalique purifié dans une seconde colonne de sédimentation opérant à une température non inférieure à la température finale de cristallisation, et dans laquelle on sépare les cristaux d'acide téréphtalique purifié de leur liqueur mère par gravité,
- 40
- on les lave par un contre-courant d'eau fraîche et on les

- 7 -

recupère au pied de la colonne, et

h) récupérer et recycler à la seconde zone d'oxydation les matières dissoutes présentes dans la solution aqueuse récupérée au sommet de la seconde colonne de sédimentation.

D'autres objets, caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée ainsi que des modes d'exécution présentés ci-après avec référence à la figure annexée.

10 Cette figure représente un diagramme schématique d'un mode d'exécution du procédé de la présente invention.

On sait que l'acide p-toluique peut facilement être obtenu par oxydation du p-xylène avec de l'oxygène moléculaire, en présence d'un catalyseur de métal lourd. Cependant, l'acide p-toluique lui-même est relativement inerte dans les mêmes conditions et ne peut être transformé facilement en acide téréphtalique sans faire appel à des températures élevées et à une source de radicaux comme promoteurs. Le promoteur le plus communément utilisé à cet effet est le brome ou un composé contenant du brome. Par exemple, dans le brevet U.S. No. 2907792, on décrit une méthode selon laquelle on peut oxyder l'acide p-toluique en acide téréphtalique avec de bons rendements, par oxydation à température élevée, par exemple 200°C, en milieu aqueux en présence d'acide bromhydrique. Cependant, sous les mêmes conditions, l'oxydation du p-xylène en des dérivés oxygénés utiles, par exemple l'acide p-toluique et/ou l'acide téréphtalique, ne donne que de très faibles rendements. Comme indiqué dans le brevet U.S. No. 3406196, déjà cité, des résultats similaires sont obtenus à des températures plus élevée, par exemple 225 à 250°C.

Le rôle du brome dans ces méthodes est essentiel, on a remarqué que, en son absence, l'oxydation de l'acide p-toluique à une température aussi élevée se produit à une vitesse et avec un rendement beaucoup plus faibles, en dépit de la présence de sels de cobalt et de manganèse comme catalyseur. De plus, lorsqu'on accélère la réaction en augmentant la concentration en catalyseur, on obtient des vitesses et des rendements encore plus bas.

40 Le procédé de la présente invention est basé en



partie sur le fait que, d'une manière surprenante, à des températures inférieures à environ 200°C, la situation est complètement inversée, c'est-à-dire, que l'oxydation de l'acide p-toluique en milieu aqueux se produit uniquement en présence de concentrations relativement élevées de catalyseur, et, lorsque cette condition est satisfaite, la vitesse de réaction n'est pas améliorée mais peut même être réduite par la présence de brome. En d'autres termes, il est possible de produire de l'acide téréphtalique à partir d'acide p-toluique sous des conditions beaucoup plus douces que celles que l'on pouvait prévoir sur base des connaissances antérieures.

La température à utiliser pour l'oxydation de l'acide p-toluique en acide téréphtalique doit être choisie en fonction de différents facteurs. Dans tous les cas, elle doit être suffisamment élevée pour que l'acide p-toluique soit complètement dissous dans la quantité d'eau qui est ajoutée comme milieu de suspension de l'acide téréphtalique. Ceci est déterminé au moyen du diagramme de phases pour des mélanges d'eau et d'acide p-toluique. Par conséquent, à partir des données indiquées par Sidgwick et al. (J. Chem.Soc., 107, 1202, 1915), on peut voir que lorsque la concentration en eau est de 25 à 30% en poids, on peut utiliser des températures aussi basses que 145 à 150°C. D'autre part, lorsqu'il y a 60 à 65% en poids d'eau, une température supérieure à 160°C est nécessaire pour que les deux composés forment une solution homogène. Dans la plupart des cas pratiques cependant, on choisira une température comprise entre environ 180 et 200°C pour assurer une oxydation active et par conséquent des vitesses de réaction élevées et particulièrement lorsque des quantités d'eau relativement grandes sont présentes dans le mélange réactionnel.

A titre d'illustration, on a déterminé qu'en présence de par exemple 25% en poids d'eau et avec un rapport manganèse/cobalt de 1:1 dans le catalyseur, la vitesse spécifique de formation d'acide téréphtalique à partir d'acide p-toluique passe de 0,032 heure<sup>-1</sup> à 150°C à 0,366 à 190°C, c'est-à-dire environ 10 fois plus élevée,

alors que, dans le même temps, le rendement molaire en acide téréphtalique décroît seulement de 95 à 93 mole %.

5 D'une manière similaire, la quantité d'eau à ajouter comme diluant n'est pas critique. Naturellement, plus on dilue le système, plus on accroît la pureté des cristaux d'acide téréphtalique formés, mais cet avantage peut être contrebalancé par le fait que la vitesse spécifique d'oxydation de l'acide p-toluique décroît sensiblement lorsque  
10 l'on accroît la dilution avec l'eau. Dans la plupart des cas, la concentration en eau dans la phase liquide, dans laquelle l'acide p-toluique est oxydé, sera avantageusement comprise entre environ 20 et 70% en poids, et plus particulièrement entre environ 35 et 55% en poids.

15 La concentration minimum de catalyseur à utiliser pour l'oxydation de l'acide p-toluique dans un tel milieu aqueux a été précisé dans le brevet U.S. No. 4 258 209 de la Demanderesse. Elle est indépendante de la température, mais elle dépend de la proportion de manganèse et de cobalt  
20 dans le catalyseur et du rapport molaire eau/acide p-toluique dans le mélange réactionnel à l'équilibre. Par exemple, dans un mélange réactionnel comprenant 65 parties en poids d'eau pour 35 parties d'acide p-toluique, le rapport molaire eau/acide p-toluique est de 14, et la concentration minimum  
25 de catalyseur à utiliser lorsque le cobalt et le manganèse sont en quantités équimolaires, est d'environ 6 à 8 mmoles par kg de phase liquide. En-dessous de cette valeur, aucune réaction ne pourra avoir lieu. Cependant, cette concentration n'assurera pas une vitesse de réaction très élevée. A ce  
30 sujet, on a remarqué qu'au-dessus de cette concentration minimum, la vitesse de réaction ainsi que le rendement en acide téréphtalique augmentent avec la concentration en catalyseur jusqu'à un niveau qui, dans le cas considéré ci-dessus, est atteint pour une concentration en métal cata-  
35 lyseur d'environ 20 mmoles par kg de phase liquide.

D'autre part, dans un mélange réactionnel comprenant seulement 25 parties en poids d'eau pour 75 parties d'acide p-toluique, le rapport molaire eau/acide p-toluique est de 2,5, et dans ce cas la concentration minimum de métal  
40 catalyseur pour assurer l'oxydation avec le même mélange

- 10 -

équimolaire de manganèse et de cobalt est de 3,2 mmoles par kg de phase liquide, c'est-à-dire environ la moitié de celle du cas précédent. Mais de nouveau, on remarque que la vitesse et le rendement maximum sont obtenus pour des valeurs plus élevées, pratiquement d'environ 10 mmoles par kg. Par conséquent, on peut voir que, dans la plupart des cas pratiques, la concentration en métal catalyseur sera comprise entre environ 5 et 30 mmoles de composé de métal lourd par kg de phase liquide dans laquelle la réaction d'oxydation a lieu.

L'agent oxydant utilisé pour oxyder l'acide p-toluique en milieu aqueux selon la présente invention est de préférence l'oxygène moléculaire, soit seul, soit dilué avec des gaz inertes, comme dans l'air.

Pour des raisons économiques et de sécurité, on préfère utiliser l'air, et pour les mêmes raisons, on le fait passer à un débit tel qu'il y ait moins d'environ 8% en volume d'oxygène dans le gaz résiduel, calculé sur une base exempte de vapeur. Pour assurer une oxydation active, le contact entre le mélange réactionnel liquide et la phase gazeuse oxydante doit être efficace. Néanmoins, même lorsque le gaz contenant de l'oxygène est bien dispersé, on peut obtenir des résultats non satisfaisants vis-à-vis de la vitesse de réaction et de la pureté du produit, si la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse est trop faible. Il est bien connu que le manque d'oxygène conduit à des couplages par radicaux libres et autres réactions secondaires non désirées. Dans la plupart des cas, des pressions partielles d'oxygène supérieure à environ  $0,49 \times 10^4$  Pa seront suffisantes pour éviter ou pour limiter pratiquement l'apparition de ces réactions. Cependant, pour assurer des vitesses de réaction maximum, on applique des pressions partielles d'oxygène d'au moins  $0,69 \times 10^5$  Pa. Pour chaque cas particulier, l'homme de métier déterminera facilement la balance entre les effets du débit d'air et de la pression totale en vue de tirer un maximum d'avantages de ces deux facteurs.

Lorsqu'on désire, comme dans le présent procédé, utiliser le p-xylène comme matière première pour la fabrication de l'acide téréphtalique, il est évidemment possible d'ajouter progressivement le p-xylène dans le système aqueux, là

où l'acide p-toluique s'oxyde, à un débit tel que l'on com-  
pense par une formation in situ d'acide p-toluique, la  
quantité de celui-ci qui est consommée dans la réaction.

- 5 Cependant, et c'est également un fait observé dans la pré-  
sente invention, en dépit des conditions peu rigoureuses  
utilisées dans ce procédé pour oxyder l'acide p-toluique,  
vis-à-vis de ce qui est enseigné dans l'état de la techni-  
10 que, l'oxydation du p-xylène réalisée dans les mêmes condi-  
tions conduit à une intense dégradation de celui-ci, plus  
particulièrement lorsque la température est supérieure à  
180°C. Par conséquent, le gain résultant en vitesse de  
réaction est au moins partiellement contrebalancé par une  
perte significative de rendement en acide téréphtalique.  
15 Par exemple, on a déterminé que, en présence de 25% en poids  
d'eau et avec un rapport manganèse/cobalt de 1:1 dans le  
catalyseur, le rapport molaire acide p-toluique/p-xylène  
diminue de 99% à 150°C à 89% à 190°C.

Afin d'éliminer cette difficulté, on ne produit pas  
20 in situ l'acide p-toluique qui doit être oxydé en acide  
téréphtalique, mais, selon la présente invention, on le  
produit dans une zone d'oxydation séparée travaillant sous  
des conditions plus appropriées. Comme il apparaît de ce  
qui est énoncé ci-dessous, ces conditions consistent à  
25 travailler aux températures les plus basses encore compa-  
tibles avec les débits pratiques de production d'acide p-  
toluique. Dans la plupart des cas, ces températures sont  
comprises entre environ 130 et environ 170°C, de préféren-  
ce entre environ 140 et 160°C. L'eau n'est pas néfaste  
30 dans cette réaction, cependant elle ne doit pas être pré-  
sente en une quantité telle qu'elle provoque une séparation  
de phase, car, dans ce cas, le catalyseur passerait de la  
phase organique dans la phase aqueuse, avec pour conséquen-  
ce qu'aucune réaction ne pourrait se dérouler.

35 Pour éviter une telle possibilité, la concentration  
en eau dans le mélange réactionnel, là où l'oxydation du  
p-xylène a lieu, doit être maintenue en-dessous d'environ  
10% en poids, en fonction de la température, et de  
préférence en-dessous d'environ 5%. Sous des conditions  
40 pratiquement anhydres, la concentration du catalyseur à

- 12-

utiliser pour assurer la réaction peut être réduite considérablement.

5 Dans la plupart des cas, elle est comprise entre environ 1 et 10 mmoles de composé métallique par kg de phase liquide.

Le catalyseur utilisé dans le procédé de l'invention est un sel de cobalt et/ou de manganèse qui est soluble dans le milieu de réaction dans les conditions de réaction.  
10 On utilise généralement des sels d'acides carboxyliques aliphatiques inférieurs et plus particulièrement les acétates.

La présente invention sera décrite ci-après au moyen du schéma d'installation annexé, qui montre une solution  
15 particulière de réalisation en continu de l'oxydation du p-xylène en acide téréphtalique via l'acide p-toluique comme composé intermédiaire majeur, ainsi qu'un mode d'exécution pour récupérer et purifier l'acide téréphtalique, qui sont d'autres caractéristiques de la présente invention. En se référant au dessin, on charge le p-xylène  
20 à oxyder dans une première zone d'oxydation, ou réacteur d'oxydation 1, par la conduite 2 dans laquelle on le mélange avec le p-xylène recyclé par la conduite 3 comme expliqué ci-après. L'air est introduit dans ce même réacteur d'oxydation 1 par la conduite 4, et l'on introduit le catalyseur de métal lourd par la conduite 5 sous  
25 forme d'une partie de la solution aqueuse récupérée de la séparation d'avec l'acide téréphtalique comme expliqué ci-après. Les vapeurs de p-xylène et d'eau entraînées par l'air à travers le réacteur d'oxydation 1 sont condensées  
30 dans un échangeur de chaleur 6 et séparées du gaz résiduel dans un séparateur gaz-liquide 7. Le condensat obtenu contient deux phases liquides qui sont séparées dans un décanteur 8. La phase hydrocarbonée qui consiste essentiellement en p-xylène, est recyclée au réacteur d'oxydation 1 par les conduites 9 et 3, tandis que la phase aqueuse qui consiste en une solution aqueuse de produits de dégradation à bas poids moléculaire, par exemple, acide acétique et acide formique, est éliminée. Pour faciliter l'enlèvement de l'eau du réacteur d'oxydation 1 ,  
40

- 13 -

ainsi que de la chaleur de réaction qui est dégagée, une partie du gaz résiduel provenant de l'une ou l'autre étape d'oxydation, peut être recyclé et mélangé dans la conduite 4 avec de l'air frais entrant. Par exemple, on peut tirer avantage de la pression plus élevée qui est généralement requise dans la seconde étape d'oxydation pour en recycler le gaz résiduel par la conduite 10, comme indiqué sur le dessin. Le gaz résiduel du réacteur d'oxydation 1 peut également être partiellement recyclé dans le réacteur d'oxydation 1 pour y maintenir la température désirée par vaporisation du p-xylène, mais un autre moyen pour réaliser le contrôle de température est de forcer le mélange réactionnel à circuler dans une boucle de refroidissement, via un échangeur de chaleur 11, comme indiqué sur le dessin.

Pour des raisons pratiques, il est avantageux d'avoir un temps de séjour dans le réacteur d'oxydation 1 ajusté de telle sorte que la charge de p-xylène soit transformée principalement en produits partiellement oxydés, avec formation relativement faible d'acide téréphtalique. Dans la plupart des cas pratiques, la concentration de ce dernier dans le milieu réactionnel du réacteur d'oxydation 1 sera maintenue en-dessous d'environ 15% en poids. On soutire ce mélange réactionnel par la conduite 12 et on le transfère dans le second réacteur d'oxydation 13, dans lequel il est dilué avec suffisamment d'eau amenée par la conduite 14 pour avoir une suspension manipulable d'acide téréphtalique dans une solution aqueuse comprenant le produit d'oxydation intermédiaire et les catalyseurs. En pratique, le temps de séjour dans le réacteur d'oxydation 13 est choisi de manière à n'avoir pas plus d'environ 50% en poids d'acide téréphtalique présent dans le mélange réactionnel. Le p-xylène non transformé présent dans la conduite 12 provenant du réacteur d'oxydation 1 peut être séparé par tous moyens connus des composés à oxyder à transférer dans le réacteur d'oxydation 13. On peut réaliser la séparation par distillation ou par séparation solide-liquide après précipitation par refroidissement de ces composés. Cependant, une méthode préférée consiste à tirer

- 14 -

parti de la chaleur de réaction dégagée dans le réacteur d'oxydation 13 pour en évaporer le p-xylène sous forme d'azéotrope avec l'eau. On condense cet azéotrope dans un échangeur de chaleur 15 et les deux phases liquides formées sont séparées dans un décanteur 16. La couche de p-xylène est recyclée dans le réacteur d'oxydation 1 par la conduite 3, comme expliqué ci-dessus, tandis que la couche d'eau est au moins partiellement éliminée sous forme de purge pour enlever du système les produits de dégradation légers formés au cours de la réaction, spécialement les acides carboxyliques légers, comme l'acide acétique et l'acide formique. Le contrôle de température dans le réacteur d'oxydation 13 est assuré par l'évaporation contrôlée de l'eau. Ceci est réalisé en y admettant suffisamment de gaz, en mélangeant dans la conduite 17, avec de l'air frais entrant, une partie du gaz résiduel recyclé par la conduite 18, tandis que la partie restante est dirigée par les conduites 10 et 4 dans le réacteur d'oxydation 1, comme expliqué ci-dessus.

On transfère le mélange réactionnel du réacteur d'oxydation 13 par la conduite 19 dans la colonne de sédimentation 20 dans laquelle on sépare par gravité des cristaux impurs d'acide téréphtalique des composés solubles de ce mélange réactionnel, qui sont lavés ensuite par un contre-courant d'eau fraîche introduit par la conduite 21 près du pied de la colonne. On récupère ces composés solubles au sommet de la colonne de sédimentation sous forme d'une solution aqueuse, que l'on recycle dans le réacteur d'oxydation 13 par la conduite 14, tandis qu'on en dérive une faible partie par la conduite 5 vers le réacteur d'oxydation 1 de façon à fournir au mélange réactionnel une quantité suffisante de catalyseur métallique. Il faut noter que la présence de fortes concentrations en catalyseur métallique dans le milieu de réaction du réacteur d'oxydation 13, ces fortes concentrations étant nécessitées par la présence de quantités d'eau relativement grandes par comparaison au milieu de réaction du réacteur d'oxydation 1, est une caractéristique particulièrement avantageuse pour travailler selon le procédé de la présente

invention. La quantité de solution aqueuse à dériver par la conduite 5 peut en effet être suffisamment faible pour que l'eau soit facilement enlevée du réacteur d'oxydation  
5 l sans y former une phase aqueuse séparée avec les conséquences indésirables qui ont été exposées ci-dessus.

La suspension d'acide téréphtalique provenant de la colonne de sédimentation 20 est chauffée dans un appareil approprié 22 jusqu'à une température suffisamment  
10 élevée pour que la quantité totale d'acide téréphtalique soit dissoute dans l'eau. En pratique, pour prévenir les difficultés techniques qui pourraient résulter d'une cristallisation précoce de l'acide téréphtalique, on réalise de préférence le chauffage jusqu'à une température au moins  
15 environ 5°C plus élevée que celle nécessaire pour que la solution résultante soit saturée en acide téréphtalique. On transfère ensuite cette solution dans une zone de cristallisation, qui est schématisée sur le dessin par la cuve 23 dans laquelle on la refroidit, par exemple par  
20 évaporation éclair contrôlée de l'eau, pour précipiter les cristaux purifiés d'acide téréphtalique qui sont séparés dans la colonne de sédimentation 24 et récupérés sous forme de suspension dans l'eau par la conduite 25.

Un aspect important de la présente invention réside  
25 de dans le fait que pour obtenir par recristallisation, de l'acide téréphtalique d'une pureté appropriée pour la polycondensation directe avec de l'éthylèneglycol, c'est-à-dire, pratiquement exempt d'acide p-toluique et ne contenant pas plus que 300 à 1000 ppm de 4-carboxy-benzaldéhyde,  
30 il est essentiel que la température à laquelle on effectue cette recristallisation soit suffisamment élevée, c'est-à-dire plus élevée qu'environ 185°C et de préférence plus élevée qu'environ 200°C, et que la récupération de l'acide téréphtalique précipité s'effectue à une température pas plus basse que celle à laquelle on a réalisé  
35 la recristallisation. Lorsque l'on observe ces conditions, on peut obtenir des cristaux d'acide téréphtalique de pureté adéquate par une seule opération de recristallisation, sans avoir recours à aucun autre moyen chimique de purification  
40 cation comme l'hydrogénation ou la postoxydation, comme



c'est généralement le cas dans l'état antérieur de la technique.

Naturellement, avant la recristallisation, on peut  
5 soumettre la solution aqueuse d'acide téréphtalique à tout traitement physique, par exemple avec du charbon actif, sans sortir du cadre de la présente invention.

Cependant, l'avantage résultant du fait que l'on réalise selon la présente invention la recristallisation  
10 de l'acide téréphtalique à une température élevée est contrecarré par le fait qu'à ces températures élevées, la solubilité de l'acide téréphtalique dans l'eau est relativement élevée. En conséquence, l'effluent soutiré par la conduite 26 du sommet de la colonne de sédimentation  
15 24 contient non seulement des composés partiellement oxydés tels que l'acide p-toluique et la 4-carboxybenzaldéhyde, mais également des quantités substantielles d'acide téréphtalique, en fonction de la température à laquelle on travaille dans la colonne. Dans un procédé où l'on utilise un acide  
20 de carboxylique comme milieu de suspension de l'acide téréphtalique dans le mélange réactionnel d'oxydation, la récupération de produit dissous hors de cet effluent nécessiterait de séparer l'eau, par exemple par distillation, de ce produit et de remettre celui-ci en suspension dans l'acide  
25 de carboxylique utilisé comme solvant. Dans le présent procédé, puisque l'eau est le solvant usuel à la fois pour la zone de purification, le courant d'eau effluent de la colonne 4 peut au moins en partie être recyclé directement à la zone d'oxydation 13 via la conduite 26. Une autre méthode  
30 de consiste à refroidir cet effluent dans un échangeur de chaleur 27 jusqu'à une température à laquelle la solubilité du produit qui y est dissous devient négligeable, provoquant ainsi la précipitation de ce produit, qui peut alors être séparé selon n'importe quel moyen de séparation solide-liquide,  
35 de, comme par un hydrocyclone 28, et à le recycler à la colonne de sédimentation 20 par la conduite 29 et l'appareil de chauffage 30 comme indiqué sur le dessin.

Naturellement, on peut apporter de nombreuses modifications à la procédure qui a été illustrée ci-dessus, sans  
40 pour autant sortir du cadre de la présente invention. Par

- 17 -

exemple, comme l'homme de métier peut facilement l'imaginer, on peut effectuer deux recristallisations successives dans les conditions décrites ci-dessus, ce qui conduira à la production d'acide téréphtalique fortement purifié, qui peut être plus approprié pour certaines applications.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

10 Exemple 1:

L'appareillage utilisé dans cet exemple est pratiquement le même que celui représenté schématiquement dans le dessin annexé. Le réacteur d'oxydation 1 est un réacteur, en acier inoxydable 316, d'une capacité de 80 litres dans lequel on pompe par la conduite 2 du p-xylène frais à un débit de 100 moles, soit 10,6 kg par heure.

Dans le même réacteur d'oxydation, on pompe par la conduite 5 une solution aqueuse comprenant de l'acide p-toluique et des catalyseurs métalliques provenant de la seconde étape d'oxydation, comme expliqué ci-après. On a appliqué les conditions opératoires suivantes pour réaliser la première étape d'oxydation.

Température	150°C
Pression	1,961x10 <sup>6</sup> Pa
25 Débit d'air (dans la conduite 4)	28,6 m <sup>3</sup> /heure
Concentration en O <sub>2</sub> dans le gaz résiduel	7% en volume
Concentration en catalyseur (rapport Mn/Co : 3:1)	3 millimoles/kg de mélange de réaction liquide
30 Temps de séjour	1,85 heure (111 min)
Volume du mélange réactionnel (non aéré)	52 litres (52 kg)

On règle automatiquement le débit d'air de manière à maintenir une teneur en oxygène de 7% en volume dans le gaz résiduel. Les temps de séjour dans le réacteur d'oxydation 1 est donné par le rapport du volume du mélange réactionnel dans le réacteur d'oxydation 1 au volume de ce mélange soutiré par heure par la conduite 12.

Evidemment, lorsque l'on fixe le débit de charge fraîche dans le réacteur d'oxydation, comme c'est le cas dans cet exemple, à 100 moles soit 12,3 litres par heure, le temps

- 18 -

de séjour est déterminé par le volume du mélange réactionnel présent dans le réacteur d'oxydation.

On transfère le mélange réactionnel du réacteur d'oxydation 1 par la conduite 12, dans un second réacteur en acier inoxydable 316, c'est-à-dire le réacteur d'oxydation 13 sur le dessin, d'une capacité d'environ 200 litres, et dans lequel on poursuit la réaction d'oxydation qui a démarré dans le réacteur d'oxydation 1. Les conditions opératoires de cette seconde étape d'oxydation sont les suivantes:

Température	185°C
Pression	2,941 x 10 <sup>6</sup> Pa
Débit d'eau (dans la conduite 17)	23,4 m <sup>3</sup> /heure
15 Concentration en O <sub>2</sub> dans le gaz résiduel	7% en volume
Concentration en catalyseur (rapport Mn/Co : 3:1)	20 millimoles par kg de mélange de réaction liquide
20 Temps de séjour	2,20 heures (132 min)
Teneur en eau du milieu de réaction liquide	45 % en poids
Volume du mélange réactionnel (non aéré)	132 litres (147 kg)

25 On définit le temps de séjour de la même manière que pour le réacteur d'oxydation 1, c'est-à-dire, comme étant le rapport entre le volume de mélange réactionnel dans le réacteur d'oxydation 13 et le volume de ce mélange soutiré par heure par la conduite 19. En pratique, on le détermine par le débit de recyclage des composés solubles de ce mélange par la conduite 14.

Les cristaux d'acide téréphtalique brut séparée dans la colonne de sédimentation 20, ont la composition en poids suivante:

35 Acide téréphtalique	93,1%
Acide p-toluique	4,6%
4-carboxybenzaldéhyde	2,3%

On récupère ces cristaux de la colonne 20, sous forme d'une suspension comprenant environ 100 parties d'eau et 20 parties d'acide téréphtalique. On chauffe ensuite

- 19 -

cette suspension dans un appareil de chauffage 22, jusqu'à une température de 270°C à laquelle les cristaux présente passent en solution. On refroidit ensuite la solution  
5 résultante dans un cristalliseur 23 par évaporation contrôlée de l'eau, jusqu'à une température de 220°C à laquelle les cristaux d'acide téréphtalique purifié précipitent. On lave ces cristaux dans la colonne de sédimentation 24 et on récupère une suspension dans l'eau pure par la conduite  
10 25. Après analyse, il apparaît qu'ils contiennent seulement 700 ppm de 4-carboxybenzaldehyde.

Les débits et la composition des différents courants sont donnés dans le Tableau 1. On peut voir que dans les conditions utilisées, le rendement de l'acide téréphtalique  
15 produit basé sur le p-xylène chargé est de 93,7 mole %. D'autre part, pour autant que le poids total dans les deux réacteurs d'oxydation 1 et 13 soit de 52 + 147 = 199 kg, la productivité globale du système en 2 étapes utilisé dans cet exemple est de 0,13 kg d'acide téréphtalique par  
20 100 kg de mélange réactionnel et par minute.

#### Exemple 2:

On répète l'opération décrite à l'exemple 1, à l'exception du fait que les débits d'air dans les réacteurs d'oxydation 1 et 13 sont ajustés de manière à réduire la  
25 teneur en oxygène dans le gaz résiduel en-dessous d'environ 1% au lieu de 7%. Cette modification n'apporte pas de différence dans le rendement global en acide téréphtalique, mais puisque la pression partielle d'oxygène dans les deux réacteurs d'oxydation a été diminuée, la vitesse de réaction  
30 dans ceux-ci a été considérablement réduite. Dès lors, la productivité devient de 0,11 kg d'acide téréphtalique par 100 kg de mélange réactionnel et par minute, au lieu de 0,13 comme dans l'exemple précédent.

#### Exemples 3 à 7:

35 On répète l'opération décrite dans l'exemple 1, à l'exception du fait que l'on modifie différentes variables opératoires de façon à illustrer l'effet de cette modifications sur le rendement et la productivité en acide téréphtalique. Les résultats obtenus sont indiqués au Tableau 2 où,  
40 pour comparaison, on a également indiqué ceux de l'exemple

- 20 -

1. Ces données montrent clairement que:

- 1) le rendement en acide téréphtalique est d'autant plus élevée que la température de la première étape d'oxydation est basse, mais cet avantage est quelque peu contrebalancé par une plus faible productivité (comparaison entre les exemples 1, 3 et 4);
- 2) le rendement en acide téréphtalique n'est pas affecté lorsque l'on augmente la concentration en eau dans la seconde étape d'oxydation, mais la productivité est sensiblement diminuée (comparaison des exemples 5 et 6); et,
- 3) la productivité augmente d'une manière marquante lorsque l'on augmente la température dans la seconde étape d'oxydation, mais cet avantage est également quelque peu contrebalancé par une légère diminution du rendement (comparaison des exemples 6 et 7)

Exemple comparatif:

Dans le Tableau 2 on donne également les résultats obtenus en réalisant l'oxydation du p-xylène en acide téréphtalique à 185°C en une seule étape. On peut voir que, dans ce cas, le rendement en acide téréphtalique est considérablement plus faible que dans tous les autres cas où l'on réalise l'oxydation en deux étapes selon la présente invention.

TABLEAU 1

COMPOSES	DEBIT (moles/heure) dans les canalisations suivantes de l'appareillage (indiquée par leur référence numérique prise sur le dessin)														
	2	3	4	5	6	9	10	12	14	15	17	19	25		
Oxygène	-	-	249,6	-	130,4	-	58,9	-	-	183,1	204,1	-	-		
Azote	-	-	939,0	-	1706,8	-	767,9	-	-	2388,5	767,9	-	-		
Dioxyde de carbone	-	-	-	-	22,4	-	13,0	-	-	40,5	-	-	-		
Monoxyde de carbone	-	-	-	-	3,4	-	1,3	-	-	4,2	-	-	-		
Acide acétique	-	-	-	1,6	-	-	-	2,8	20,1	9,9	-	20,1	-		
Acide formique	-	-	-	0,5	-	-	-	0,5	5,7	4,7	-	5,7	-		
Eau	-	-	-	208,2	323,5	-	-	-	2602,8	1246,9	-	1226,8	4319,5		
p-xylène	100,0	114,0	-	-	79,1	79,1	-	114,0	-	114,0	-	-	-		
Composés partiellement oxydés	-	-	-	15,9	-	-	-	103,5	198,5	-	-	198,5	-		
Acide téréphtalique	-	-	-	0,2	-	-	-	10,6	2,8	-	-	96,6	93,7		
Sous-produits lourds	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-		

TABLEAU 2

Exemple	Température (°C) à		Temps de séjour (h) à		% H <sub>2</sub> O à l'étape 2 (2)	Mn/Co dans le catalyseur (3)	Rendement % (4)	Productivité (5)
	Etape 1	Etape 2	Etape 1	Etape 2				
1	150	185	1,85	2,20	45	3/1	93,7	0,13
3	130	185	1,85	1,20	45	3/1	94,6	0,10
4	170	185	0,45	1,80	45	3/1	92,1	0,17
5	150	185	1,85	2,30	65	1/1	92,1	0,09
6	150	185	1,85	1,10	25	1/1	92,1	0,22
7	150	195	2,00	0,40	25	1/1	91,8	0,31
Comparatif	-	185	-	1,00	25	1/1	85,1	0,31

(1) Le temps de séjour dans les réacteurs d'oxydation (étape 1) et 13 (étape 2) ainsi que la fraction de solution aqueuse déviée par la conduite 5 vers le réacteur d'oxydation 1 sont ajoutés de manière à avoir dans chaque cas une concentration de catalyseur dans le réacteur d'oxydation 1 d'environ 3 mmoles de composé métallique par kg de mélange réactionnel liquide.

(2) % en poids d'eau dans le mélange réactionnel liquide

(3) Rapport molaire Mn/Co

(4) Rendement molaire en acide téréphtalique basé sur le p-xylène introduit dans le système

(5) Parties en poids d'acide téréphtalique produit par minute pour 100 parties de mélange réactionnel total dans les réacteurs d'oxydation 1 et 13.

Revendications:

- 23 -

1. Procédé de production en continu d'acide téréphthalique à partir de p-xylène, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à:
- 5 a) oxyder du p-xylène dans une première zone d'oxydation à une température comprise entre environ 130 et 170°C en présence de pas plus d'environ 10 % en poids d'eau, et d'un catalyseur comprenant un mélange de sels de cobalt et de manganèse, le temps de séjour dans cette  
10 première zone d'oxydation étant tel que pas plus d'environ 15 % en poids du mélange de réaction à l'équilibre soit constitué par de l'acide téréphthalique;
  - 15 b) oxyder les composés partiellement oxydés formés dans la première zone d'oxydation, dans une seconde zone d'oxydation, en présence d'une quantité supplémentaire d'eau jusqu'à une concentration d'environ 20 à 70 % en poids de la phase liquide, et en présence d'une quantité supplémentaire de catalyseur comprenant un mélange de  
20 sels de cobalt et de manganèse, à une température d'environ 180 à 200°C et à une pression suffisamment élevée pour maintenir la pression partielle d'oxygène dans cette seconde zone d'oxydation à au moins environ  $0,49 \times 10^4$  Pa, le temps de séjour dans cette  
25 seconde zone d'oxydation étant tel que pas plus d'environ 50 % en poids du mélange de réaction à l'équilibre soit constitué par de l'acide téréphthalique;
  - c) entraîner les vapeurs de p-xylène hors de cette seconde zone d'oxydation;
  - 30 d) séparer les cristaux d'acide téréphthalique brut de l'effluent de cette seconde zone d'oxydation et les composés solubles de cet effluent;
  - e) laver à contre-courant les cristaux séparés avec de l'eau fraîche pour produire une suspension;
  - 35 f) recycler environ de 80 à 98 % de ces composés solubles à la seconde zone d'oxydation, et recycler environ de 2 à 20 % de ces composés solubles à la première zone d'oxydation afin de fournir à cette dernière du catalyseur de métal lourd;
  - 40 g) chauffer cette suspension de cristaux d'acide téréphthalique à une température au moins 5°C plus élevée



que celle nécessaire pour dissoudre l'acide téréphtalique brut de façon à avoir une solution saturée en acide téréphtalique;

- 5 h) refroidir la solution d'acide téréphtalique résultant à une température non inférieure à environ 185°C, suffisante pour cristalliser l'acide téréphtalique, et à laquelle on produit des cristaux d'acide téréphtalique purifié;
- 10 i) séparer les cristaux d'acide téréphtalique de la suspension d'acide téréphtalique purifié, à une température non inférieure à la température finale de l'étape de cristallisation;
- j) laver les cristaux d'acide téréphtalique purifié par un  
15 contre-courant d'eau fraîche; et
- k) récupérer et recycler à la seconde zone d'oxydation les produits dissous présents dans la solution aqueuse utilisée pour cette étape de lavage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
20 ce que l'on effectue l'oxydation dans la première zone d'oxydation à une température comprise entre environ 140 et 160°C.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'oxydation dans la première  
25 zone d'oxydation a lieu en présence de pas plus d'environ 5 % en poids d'eau.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur dans la première zone d'oxydation est comprise entre environ  
30 1 et 10 mmoles de composé métallique par kg de phase liquide.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration en eau dans la seconde zone d'oxydation est comprise entre environ  
35 35 et 55 % en poids, basé sur le poids de phase liquide.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur dans la seconde zone d'oxydation est comprise entre environ  
40 5 et 30 mmoles de composé métallique par kg de phase liquide.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend également le recyclage des vapeurs de p-xylène, entraînées de la  
5 seconde zone d'oxydation, vers la première zone d'oxydation.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d) de séparation des cristaux consiste en une séparation par gravité dans une première colonne de sédimentation,  
10 et que l'étape i) de séparation des cristaux consiste en une séparation par gravité dans une seconde colonne de sédimentation.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, l'étape e) de lavage consiste à introduire de l'eau  
15 fraîche près du pied de la dite première colonne de sédimentation et que l'étape de lavage j) consiste à introduire de l'eau fraîche près du pied de la dite seconde colonne de sédimentation.

