

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 595

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.01.74 (P. 168 336)

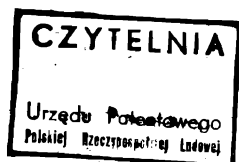
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C07c 63/18

Int. Cl². C07D 307/89



Twórcy wynalazku: Jerzy Białek, Józef Zyczyński, Kazimierz Zięborak,
Zbigniew Ślęzak, Tomasz Paprocki, Marian Jurdziak,
Kazimierz Brzósiewicz, Marcela Klon-Palczewska, Halina Panfil

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska);
Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób otrzymywania bardzo czystego bezwodnika ftalowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bardzo czystego bezwodnika ftalowego.

Bezwodnik ftalowy jest najczęściej otrzymywany na drodze kontaktowego utleniania o-ksylenu lub naftalenu tlenem z powietrza. Z rozcieńczonych powietrzem produktów utleniania wydzielają się przez kondensację surowy bezwodnik ftalowy. W zależności od użytego surowca, warunków utleniania i kondensacji, surowy bezwodnik ftalowy zawiera wiele zanieczyszczeń takich jak: kwas benzoesowy, bezwodnik maleinowy, 1-4-naftochinon, ftalid, aldehyd-p-toluilowy i inne. Dla dalszego stosowania w przemyśle tworzyw sztucznych, farb i lakierów surowy bezwodnik poddaje się oczyszczaniu od niepożądanych domieszek.

Znany jest proces oczyszczania surowego bezwodnika ftalowego na drodze termicznej rafinacji, polegający na jego wygrzewaniu w podwyższonej temperaturze np. w zakresie temperatur 190–280°C w odpowiednio dobranym czasie z lub bez dodatku środków przyspieszających rafinację. Następuje tu częściowe wydestylowanie niższych wrzących zanieczyszczeń wchodzących w skład przerabianego surowca. Zachodzą też w tym czasie reakcje kondensacji szczególnie niekorzystnych zanieczyszczeń np. 1,4-naftochinonu przy rafinacji bezwodnika otrzymywanego z naftalenu.

Znany jest np. z opisu patentowego niemieckiego nr 1259870 i opisu patentowego brytyjskiego nr 1179443 proces termiczny rafinacji bez dodatków przyspieszających. Znany jest także z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2356449, 2850440, 1117839 proces termicznej rafinacji, w którym jako dodatki przyspieszające stosuje się węglan sodu, kwasy (np. mieszaniny kwasów siarkowego i borowego) lub nienasycone oleje roślinne i naturalne. Jednak uzyskany tu stopień oczyszczenia surowego bezwodnika ftalowego jest niewystarczający. Uzyskany rafinat poddaje się więc dalszemu oczyszczaniu na drodze destylacji próżniowej. Próżniową destylację prowadzi się zarówno metodą okresową jak też i ciągłą. Metoda okresowa jest stosowana w małych i średnich wytwórniach, a bezwodnik ftalowy uzyskiwany z tego typu instalacji nie zawsze charakteryzuje się jednolitym składem, co znacznie obniża wartość produktu finalnego.

Celem wynalazku jest otrzymywanie bardzo czystego bezwodnika ftalowego otrzymywanego zarówno z naftalenu jak też z o-ksylenu, bez względu na rodzaj zanieczyszczeń obydwóch surowców wyjściowych poddawanych utlenianiu do bezwodnika ftalowego. Cel ten osiąga się przez wprowadzenie w ciągłym procesie

oczyszczania nowego sposobu rafinacji surowego bezwodnika ftalowego, polegającego na dodawaniu niewielkich ilości aldehydów alifatycznych np. formaldehydu w postaci formaliny oraz wprowadzenie ulepszeń do znanych sposobów destylacji uzyskanego rafinatu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ciekły surowy bezwodnik ftalowy poddaje się rafinacji termicznej w szerokim zakresie temperatur 131–300°C wprowadzając w sposób ciągły za pomocą pompy dozującej lub innego urządzenia, alifatyczny aldehyd – najkorzystniej formaldehyd w postaci handlowej formaliny, jako środek przyspieszający rafinację, w ilości od 0,01 do 1% wagowych w stosunku do surowego produktu.

Jako stwierdzono, korzystnie jest prowadzić ten proces w dwóch etapach – jeden etap z dodawaniem wymienionego środka rafinacyjnego w zakresie temperatur 131–250°C oraz drugi etap w temperaturze wyższej np. 250–280°C, przy czym ten z kolei można prowadzić bez dodawania formaliny

Przy takim sposobie rafinacji – w porównaniu z konwencjonalnymi metodami, uzyskuje się ilościowe wyeliminowanie 1,4-naftochinonu z surowca otrzymanego z naftalenu. Wydestylowana w czasie tej operacji frakcja zawiera wodę pochodzącą z dehydratacji kwasu ftalowego oraz niżej wrzące składniki np. bezwodnik maleinowy. Może też zawierać pewne ilości nieprzereagowanej formaliny. Uzyskany rafinat destyluje się następnie kilkustopniowo w kilku kolumnach pracujących systemem ciągłym pod odpowiednio dobranym ciśnieniem, przy czym proces oczyszczania w kolumnie pierwszego stopnia prowadzi się systemem okresowym przy zachowaniu ciągłości pracy pozostałych kolumn rektyfikacyjnych. Do kolumny pierwszego stopnia rafinat podaje się sposobem ciągłym i pod ciśnieniem 80–130 mm Hg, oddestylowuje bezwodnik ftalowy wraz z towarzyszącymi niżej wrzącymi zanieczyszczeniami, które nie zostały usunięte w etapie rafinacji. Jak stwierdzono, korzystne jest utrzymywanie ciśnienia w tej kolumnie na poziomie 100 mm Hg. Warunki pracy tej kolumny są takie, że drobne ilości zanieczyszczeń wyżej wrzących niż bezwodnik ftalowy mogą przechodzić do destylatu.

Natomiast w kuble destylacyjnym pozostają związki nielotne wraz z pewną ilością bezwodnika ftalowego, skąd okresowo odprowadzane są na zewnątrz i w razie potrzeby poddawane dalszej przeróbce. Stopień wydestylowania bezwodnika należy utrzymywać taki, by pozostałość łatwo dawała się spuszczać z kuba destylacyjnego. Z kolei destylat zbierany w destylacji pierwszego stopnia w ilości powyżej 90% wsadu kierowany jest na odpowiednią wysokość kolumny następnego stopnia, w której ciśnienie jest utrzymywane na tym samym poziomie co w pierwszym stopniu. Kolumna ta charakteryzuje się dużą sprawnością i służy do oddzielenia zanieczyszczeń niżej wrzących niż bezwodnik ftalowy. Pracuje ona przy tak dobranym stosunku orosienia do odbieranego destylatu, by frakcję szczytową wydzielić w ilości 0,1–5% w stosunku do wsadu, w systemie rektyfikacji ciągłej. Wielkość wycinanej frakcji ustala się w zależności od ilościowego składu zanieczyszczeń niżej wrzących, znajdujących się we wsadzie poddawany destylacji. Zawartość kubową kolumny rektyfikacyjnej drugiego stopnia podaje się sposobem ciągłym do kolumny rektyfikacyjnej następnego stopnia w celu wydzielenia bezwodnika ftalowego o wysokiej jakości. Ciśnienie wewnątrz tej kolumny jest niższe lub równe ciśnieniu panującemu w pozostałych aparatach destylacyjnych i korzystne jest utrzymanie go na poziomie 60–100 mm Hg, najkorzystniej 50–80 mm Hg. Kolumna ta służy do oddzielania bezwodnika ftalowego od niewielkich ilości zanieczyszczeń wyżej wrzących od głównego składnika. Pozostałość kubową ostatniej kolumny w zależności od składu przerabia się na tej samej instalacji, względnie kieruje do przerobu na oddzielnej instalacji wraz z pozostałościami kubowymi utrzymywanymi ze stopnia pierwszego.

Bezwodnik ftalowy uzyskany według opisanego sposobu charakteryzuje się wysoką czystością. Jego stabilność barwy w 250°C wynosi ok. 30 jednostek w skali Hazena i praktycznie nie zawiera on takich składników jak: bezwodnik maleinowy, kwas benzoesowy i 1,4-naftochinon (w przypadku oczyszczenia bezwodnika ftalowego otrzymywanego z naftalenu).

P r z y k ł a d 1. Do surowego bezwodnika ftalowego otrzymanego z naftalenu wprowadzano 36% formalinę w ilości 0,20% w stosunku do wsadowego surowca, podwyższając temperaturę w reaktorze od 160–250°C. Uzyskany produkt, wygrzewano następnie w temperaturze 250–280°C. Końcowy rafinat zawierający tylko śladowe ilości 1,4-naftochinonu, oznaczanego metodą chromatografii gazowej, wprowadzano do pierwszej kolumny w ilości 100 kg/godz. W kolumnie tej utrzymywano ciśnienie równe 100 mm Hg. Kolumna pracowała przy tym tak, że na jej szczycie zbierał się bezwodnik ftalowy wraz z towarzyszącymi niżej wrzącymi składnikami. W kuble, zbierano pogon w ilości 7 kg/godz. zawierający nielotne w tych warunkach związki wraz z pozostałym bezwodnikiem ftalowym.

Otrzymany destylat kierowano do następnej kolumny precyzyjnej rektyfikacji w której utrzymywano ciśnienie takie jak na pierwszej kolumnie tzn. 100 mm Hg. Deflegmator kolumny pracował, w sposób umożliwiający wydzielenie frakcji przedgonowej w ilości 1 kg/godz., która składała się z bezwodnika maleinowego, kwasu benzoesowego, bezwodnika ftalowego. Frakcję produktu zbieraną na dole kierowano do trzeciej kolumny,

w której oddzielano czysty bezwodnik ftalowy od niewielkich ilości składników wyżej wrzących. Kolumna ta pracowała pod ciśnieniem 60 mm Hg. Stosunek orosienia do zbieranego destylatu wynosił 0,5. Pozostałość nagromadzoną w kubie tej kolumny odprowadzano okresowo.

W wyniku otrzymano czysty bezwodnik ftalowy o następującej charakterystyce:

temp. topnienia	131°C
barwa po stopieniu	poniżej 10 jednostek w skali Hazena
stabilność barwy w 250°	30 jednostek w skali Hazena
zawartość bezwodnika maleinowego	poniżej 0,05%
zawartość bezwodnika ftalowego	99,9%
zawartości naftochinonu nie wykryto stosowanymi metodami.	

P r z y k ł a d II. Produkt utleniania o-ksylenu poddano rafinacji w sposób podany w przykładzie I, z tą różnicą, że zużyto 0,15% formaliny. Uzyskany rafinat wprowadzono do pierwszej kolumny z szybkością 100 kg/godz. Pod ciśnieniem 100 mm Hg zbierano destylat. Z kuba kolumny odprowadzano pogon w ilości 2,5 kg/godz. W kolumnie drugiej precyzyjnej rektyfikacji, pod ciśnieniem 100 mm Hg wydzielano frakcję przedgonową w ilości 0,5 kg/godz., zawierającą głównie kwas benzoesowy, bezwodnik maleinowy i bezwodnik ftalowy.

Produkt dolny uzyskiwany w kolumnie rektyfikacyjnej drugiej, kierowano do trzeciej kolumny, w celu wydzielenia czystego bezwodnika ftalowego, przy zachowaniu stosunku orosienia do destylatu 0,5. Kolumna ta pracowała pod ciśnieniem 60 mm Hg. Produkt kubowy okresowo odprowadzano na zewnątrz. Otrzymany w ten sposób czysty bezwodnik ftalowy posiadał następujące własności:

temp. topnienia	131°C
barwa po stopieniu	5 jednostek skali Hazena
stabilność barwy w 250°	30 jednostek skali Hazena
zawartość bezwodnika maleinowego	poniżej 0,05%
zawartość bezwodnika ftalowego	99,9%
zawartości kwasu benzoesowego nie wykryto stosowanymi metodami.	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bardzo czystego bezwodnika ftalowego z produktu utleniania naftalenu i o-ksylenu na drodze rafinacji termicznej surowego produktu z lub bez dodatku środków przyspieszających oraz jedno lub kilkustopniowej destylacji, z n a m i e n n y t y m, że surowy bezwodnik ftalowy poddaje się rafinacji termicznej w zakresie temperatur 131–300°C z dodatkiem alifatycznego aldehydu najkorzystniej formaldehydu w postaci handlowej formaliny jako środka przyspieszającego proces w ilości od 0,01 do 1% wagowych w stosunku do surowego produktu, a uzyskany produkt poddaje się następnie kilkustopniowej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, w której na pierwszych dwóch stopniach utrzymuje się to samo ciśnienie, na następnych zaś niższe lub również to samo.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces rafinacji jak też destylacji bezwodnika prowadzi się systemem ciągłym.

3. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rafinację prowadzi się w 2 etapach: w pierwszym etapie wygrzewanie prowadzi się z dodatkiem środka przyspieszającego, a w drugim etapie kolejne wygrzewanie prowadzi się z lub bez udziału tego środka.

4. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w procesie destylacji jednakowe ciśnienie na pierwszych dwóch stopniach utrzymuje się na poziomie 80–130 mm Hg najkorzystniej 100 mm Hg.

5. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na szczycie kolumny drugiego stopnia wycina się frakcję przedgonową w zależności od potrzeby w ilości 0,1–5% w stosunku do wsadu.

