



Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

629 172

⑯ Gesuchsnummer: 9228/77

⑬ Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑭ Anmeldungsdatum: 26.07.1977

⑮ Erfinder:  
Kurt Halcour, Leverkusen 1 (DE)  
Paul Losacker, Leichlingen 1 (DE)  
Manfred Martin, Köln 80 (DE)  
Norbert Schenk, Leverkusen 1 (DE)  
Wulf Schwerdtel, Leverkusen 1 (DE)

⑯ Patent erteilt: 15.04.1982

⑰ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑯ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.04.1982

⑪ Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon.

⑯ Anthrachinon wird erhalten durch katalytische Oxidation von Naphthalin in der Gasphase zu Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid, Umsetzung des durch Quenchung und/oder Abkühlung erhaltenen Reaktionsproduktes mit Butadien zu Tetrahydroanthrachinon, Oxidation des in diesem Reaktionsprodukt enthaltenen Tetrahydroanthrachinons mit molekularem Sauerstoff zu Anthrachinon und destillativer Abtrennung von Naphthalin, Phthalsäurehydrid, Anthrachinon und Nebenprodukten, wobei bei der Quenchung und/oder Abkühlung der Gase aus der Naphthalinoxidation anfallenden Gase und die Gase aus der Oxidation des Tetrahydroanthrachinons zu Anthrachinon ganz oder teilweise in die Oxidation von Naphthalin zurückgeführt werden, indem man zwischen dem Reaktor, in dem Naphthalin oxidiert wird und dem Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet und/oder in die zur Oxidation von Naphthalin zurückgeführten Gasströme alkalisch reagierende Verbindungen einbringt.

Anthrachinon kann für die Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. Das als Nebenprodukt gebildete Phthalsäureanhydrid kann als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Weichmachern und viele andere chemische Synthesen verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch katalytische Oxidation von Naphthalin in der Gasphase zu Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid, Umsetzung des durch Quenchung und/oder Abkühlung erhaltenen Reaktionsproduktes mit Butadien zu Tetrahydroanthrachinon, Oxidation des in diesem Reaktionsprodukt enthaltenen Tetrahydroanthrachinons mit molekularem Sauerstoff zu Anthrachinon und destillativer Abtrennung von Naphthalin, Phthalsäureanhydrid, Anthrachinon und Nebenprodukten, wobei die bei der Quenchung und/oder Abkühlung der Gase aus der Naphthalinoxidation anfallenden Gase und die Gase aus der Oxidation des Tetrahydroanthrachinons zu Anthrachinon ganz oder teilweise in die Oxidation von Naphthalin zurückgeführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass man zwischen dem Reaktor, in dem Naphthalin oxidiert wird und dem Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet und/oder dass man in die zur Oxidation von Naphthalin zurückgeführten Gasströme alkalisch reagierende Verbindungen einbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die alkalisch reagierenden Verbindungen kurz vor oder am Eintritt der Gase aus der Naphthalinoxidation in die Quench- und/oder Abkühlvorrichtung oder in die flüssige Phase in der Quench- und/oder Abkühlvorrichtung zugibt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkalisch reagierende Verbindungen Alkali- und/oder Erdalkali-Verbindungen, Ammoniak und/oder organische Basen einsetzt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkali- und/oder Erdalkalioxide, -hydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate und/oder Salze von organischen Säuren einsetzt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkalisch reagierende Verbindungen primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine und/oder aromatische und/oder cyclische Amine einsetzt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkalisch reagierende Verbindungen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumcarbonat oder Ammoniak einsetzt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die alkalisch reagierenden Verbindungen in gasförmiger, flüssiger und/oder fester Form zugibt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die alkalisch reagierenden Verbindungen im Gemisch mit Lösungs- oder Verdünnungsmitteln zugibt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die alkalisch reagierenden Verbindungen bezogen auf in der Naphthalinoxidation umgesetztes Naphthalin in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-% einsetzt.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die alkalisch reagierenden Verbindungen bezogen auf in der Naphthalinoxidation umgesetztes Naphthalin in Mengen 0,005 bis 0,01 Gew.-% einsetzt.

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon aus Naphthalin.

Es sind bereits Verfahren bekannt, nach denen man Anthrachinon aus Naphthalin herstellen kann. Neuere Anthrachinon-Herstellungsverfahren auf dieser Basis sind beispielsweise in der DT-OS 2 218 316 und der DT-OS 2 245 555 beschrieben. Bei diesen Verfahren werden folgende Schritte ergriffen: a) katalytische Oxidation von Naphthalin zu einem Naphthochinon, Phthalsäureanhydrid und unumgesetztes Naphthalin enthaltendem Gemisch, b) Umsetzung des Naph-

thochinons mit Butadien zu Tetrahydroanthrachinon, c) Oxidation des Tetrahydroanthrachinons zu Anthrachinon und d) Abtrennung von Anthrachinon und Nebenprodukten.

Aus der DT-OS 2 245 555 ist bekannt, dass man durch 5 Abkühlen des den Reaktor zur Oxidation von Naphthalin verlassenden Gasstromes ein im wesentlichen aus Naphthalin, Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid bestehendes flüssiges Gemisch und eine Gasphase erhalten kann, die aus Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Sauerstoff und gas-10 förmigem Naphthalin bestehen kann. Dieses Gas kann in die Umsetzung des Naphthalins zu Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid zurückgeführt werden, wobei es notwendig ist, diesem Gas den für die Umsetzung benötigten Sauerstoff zuzugeben. Anschliessend kann man das flüssige Gemisch aus Naphthochinon, Phthalsäureanhydrid und Naphthalin mit Butadien umsetzen, beispielsweise in flüssiger Phase und unter Druck, und so das Naphthochinon in Tetrahydroanthrachinon überführen. Die anschliessende Oxidation von Tetrahydroanthrachinon zu Anthrachinon 20 kann man mit molekularem Sauerstoff durchführen, beispielsweise mit einem Gas, das Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Naphthalin und noch gegebenenfalls Phthalsäureanhydrid enthalten kann, und man kann das diese Oxidation verlassende Gas in die Umsetzung des Naphthalins zu Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid zurückführen. Schliesslich kann man Anthrachinon, Phthalsäureanhydrid, Naphthalin und Nebenprodukte destillativ auftrennen.

Es ist auch bekannt, dass man die Gase aus der Naphthalinoxidation in einem Kühl- und einem Sammelschritt auf-30 arbeiten und dabei eine im wesentlichen aus Naphthalin, Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid bestehende Lösung und ein Abgas erhalten kann, das man nach Zumischung des verbrauchten Sauerstoffs in die Naphthalinoxidation zurückführen kann. Gemäss einer eigenen älteren Patent-35 anmeldung kann man die bei der Oxidation von Naphthalin anfallenden Gase unter Einhaltung bestimmter Bedingungen in einem Quencher und einem Wäscher aufarbeiten und eine Naphthalin, Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid enthaltende Flüssigkeit, sowie nach Zugabe von Naphthalin 40 einen praktisch Naphthochinon- und Phthalsäureanhydrid-freien Gasstrom erhalten, der in die Oxidation von Naphthalin zurückgeführt werden kann.

Gemäss einer anderen eigenen älteren Patentanmeldung kann man gleichzeitig Naphthalin abtrennen und die Oxidation des Tetrahydroanthrachinons zu Anthrachinon vornehmen, aus dem dabei anfallenden Abgas einen Teil der organischen Bestandteile durch Kühlung abtrennen und das restliche Gas als Einsatzprodukt in die Oxidation von Naphthalin zurückführen.

50 Wenn man das oben beschriebene Verfahren über einen längeren Zeitraum kontinuierlich durchführt, so werden bei der Aufarbeitung des Anthrachinons gewisse Mengen höher-siedender Produkte erhalten. Die Bildung dieser Produkte bedeutet eine Verminderung der Selektivität der Umwandlung 55 von Naphthalin zu Anthrachinon.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Anthrachinon durch katalytische Oxidation von Naphthalin in der Gasphase zu Naphthochinon und Phthalsäureanhydrid, Umsetzung des durch Quenchung und/oder Abkühlung erhaltenen Reaktionsproduktes mit Butadien zu Tetrahydroanthrachinon, Oxidation des in diesem Reaktionsprodukt enthaltenen Tetrahydroanthrachinons mit molekularem Sauerstoff zu Anthrachinon und destillativer Abtrennung von Naphthalin, Phthalsäureanhydrid, Anthrachinon und Nebenprodukten 60 gefunden, wobei die bei der Quenchung und/oder Abkühlung der Gase aus der Naphthalinoxidation anfallenden Gase und die Gase aus der Oxidation des Tetrahydroanthrachinons zu Anthrachinon ganz oder teilweise in die Oxidation von Naph-

thalin zurückgeführt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zwischen dem Reaktor, in dem Naphthalin oxidiert wird und dem Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet und/oder dass man in die zur Oxidation von Naphthalin zurückgeführten Gasströme alkalisch reagierende Verbindungen einbringt.

Sofern als alkalisch reagierende Verbindungen flüchtige oder gasförmige Verbindungen verwendet werden, kann die Zugabe dieser Verbindungen an einer oder mehreren Stellen zwischen dem Reaktor, in dem Naphthalin oxidiert wird und dem Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet oder in einen oder mehrere der zur Naphthalinoxidation zurückgeführten Gasströme erfolgen. Beispielsweise kann man flüchtige oder gasförmige alkalisch reagierende Verbindungen an folgenden Stellen zugeben: zwischen dem Reaktor, in dem Naphthalin oxidiert wird und der Quench- und/oder Abkühlvorrichtung, in die Quench- und/oder Abkühlvorrichtung, zwischen der Quench- und/oder Abkühlvorrichtung und dem Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet, in den Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet, in die aus der Quenchung und/oder Abkühlung in die Naphthalinoxidation zurückgeführten Gase oder in die aus der Oxidation von Tetrahydroanthrachinon zu Anthrachinon zur Naphthalinoxidation zurückgeführten Gase. Sofern nicht flüchtige alkalisch reagierenden Verbindungen verwendet werden, ist es zweckmäßig, diese an solchen Stellen zuzugeben, an denen ein flüssiges Produkt vorliegt, transportiert oder unmittelbar nach Zugabe der alkalisch reagierenden Verbindungen gebildet wird. Beispielsweise kann man nicht flüchtige alkalisch reagierende Verbindungen an folgenden Stellen zugeben: kurz vor oder am Eintritt der Gase aus der Naphthalinoxidation in die Quench- und/oder Abkühlvorrichtung, in die Quench- und/oder Abkühlvorrichtung, zwischen der Quench- und/oder Abkühlvorrichtung und dem Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet, oder in den Reaktor, in dem die Umsetzung mit Butadien stattfindet.

Vorzugsweise werden die alkalisch reagierenden Verbindungen kurz vor oder am Eintritt des Gase aus der Naphthalinoxidation in die Quench- und/oder Abkühlvorrichtung oder in die flüssige Phase in der Quench- und/oder Abkühlvorrichtung zugegeben. Sofern eine Quenchvorrichtung verwendet wird, kann man die alkalisch reagierenden Verbindungen vorzugsweise in den Sumpf des Quenchers oder in den Umlauf des Quenchers einbringen. Wenn eine mehrstufige Quench- und/oder Abkühlvorrichtung verwendet wird, ist es vorteilhaft, die alkalisch reagierenden Verbindungen in die erste Stufe der Quench- und/oder Abkühlvorrichtung einzubringen.

Es ist in der Regel möglich, alkalisch reagierende Verbindungen an einer oder mehreren Stellen einzubringen. Es ist vorteilhaft, wenn man dafür sorgt, dass die eingegebenen alkalisch reagierenden Verbindungen in dem jeweiligen Gas- oder Flüssigkeitsstrom fein verteilt werden.

Im Rahmen des erfundengemäßen Verfahrens können die verschiedensten alkalisch reagierenden Verbindungen eingesetzt werden. So kommen z.B. anorganische und organische alkalisch reagierende Verbindungen in Frage. Beispielsweise können Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen, Ammoniak und/oder organische Basen, z.B. basische organische Stickstoffverbindungen verwendet werden. Als Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen seien Oxide, Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Salze von organischen Säuren genannt, insbesondere Natriumhydroxid, Natriumoxid, Natriumcarbonat, Natriumacetat, Natriumoxalat, Natriumphthalat, Kaliumhydroxid, Kaliumoxid, Kaliumhydrogen-carbonat, Kaliumacetat, Kaliumoxalat, Kaliumphthalat, Lithiumoxid, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Lithiumacetat,

Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Calciumacetat, Calciummaleat, Bariumoxid, Bariumhydroxid, Bariumphthalat und Bariumoxalat. Als organische Basen seien primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie aromatische und cyclische Amine genannt, insbesondere Methylamin, Butylamin, Diäthylamin, Isobutylamin, Äthyl-Propyl-Amin, Cyclohexylamin, Anilin, Pyridin, Piperidin, Chinolin, Pyrol und Imidazol.

Vorzugsweise werden in das erfundengemäße Verfahren Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumcarbonat oder Ammoniak eingesetzt.

Es können jeweils eine oder mehrere alkalisch reagierende Verbindungen eingesetzt werden. Sofern mehrere alkalische Verbindungen eingesetzt werden, können diese an der gleichen oder an verschiedenen Stellen zugegeben werden.

Die alkalisch reagierenden Verbindungen können in gasförmiger, flüssiger und/oder fester Form zugegeben werden. Es ist normalerweise möglich, die alkalisch reagierenden Verbindungen in reiner Form oder im Gemisch mit Lösungs- oder Verdünnungsmittel zuzugeben. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel können solche verwendet werden, die mit dem Produkt, in das die alkalisch reagierenden Verbindungen eingebracht werden ganz, teilweise oder nicht mischbar sind. Bevorzugt werden verdünnte oder konzentrierte wässrige Lösungen von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak verwendet. Es können beispielsweise auch Mischungen von Natriumphthalat und Phthalsäureanhydrid oder Suspensionen von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat in Naphthalin verwendet werden.

Es ist im allgemeinen völlig ausreichend, wenn man die alkalisch reagierenden Verbindungen in kleinen Mengen zugeibt. Man kann beispielsweise die alkalisch reagierenden Verbindungen in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf in der Naphthalinoxidation umgesetztes Naphthalin einsetzen. Bevorzugt beträgt diese Menge 0,005 bis 0,1 Gew.-%.

Mit dem erfundengemäßen Verfahren kann man bei der kontinuierlichen Herstellung von Anthrachinon aus Naphthalin die Bildung von höhersiedenden Produkten erheblich vermindern und damit die Selektivität der Umwandlung von Naphthalin zu Anthrachinon erhöhen. Weiterhin kann die Trennung der Reaktionsprodukte problemloser durchgeführt werden, da störende Hochsieder in geringerer Menge anfallen. Ausserdem wird durch das erfundengemäße Verfahren beispielsweise die Bildung von Kohlendioxid bei der Oxidation von Naphthalin erniedrigt.

Anthrachinon kann als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Farbstoffen verwendet werden (siehe beispielsweise Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 3, Seite 362 ff., 3. Auflage 1953). Das als Nebenprodukt gebildete Phthalsäureanhydrid kann als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Weichmachern und viele andere chemische Synthesen verwendet werden (siehe beispielsweise Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 18, Seite 556 ff., 3. Auflage, 1967).

55

### Beispiel 1

In einem Röhrenreaktor üblicher Bauart, der mit einer Salzschmelze über einen Sekundärkühlkreislauf gekühlt wird, wird die Oxidation von Naphthalin zu Naphthochinon mittels molekularem Sauerstoff in der Gasphase durchgeführt. Der Reaktor enthält nebeneinander 48 Rohre, die jeweils eine Länge von 6 m und einen inneren Durchmesser von 32,8 mm aufweisen. Die Rohre sind jeweils 3,5 m hoch mit Katalysator gefüllt. Daraus resultiert ein Gesamt-Katalysatortvolumen von 145 l. Der Katalysator besteht im wesentlichen aus Vanadiumpentoxid, Kieselsäure und Kaliumsulfaten. Der Druck am Eingang des Reaktors beträgt 6 bar, die Temperatur der Salzschmelze 330°C. Über den Kataly-

sator werden stündlich 300 Normalkubikmeter eines Gasstromes geleitet, der 3 Vol.-% Naphthalin, 6 Vol.-% Sauerstoff und 7 Vol.-% Wasserdampf enthält. Neben diesen Komponenten sind vor allem Stickstoff und Kohlendioxid neben kleineren Mengen von Kohlenmonoxid und anderen gasförmigen Bestandteilen enthalten. Die Reaktionsgase werden in einem Röhrenkühler auf 280°C gekühlt (Siedekühlung) und anschliessend in einem Quenchsystem mit flüssigem Reaktionsprodukt in Berührung gebracht. Hierbei werden die gasförmigen Produkte im Gegenstrom zu dem flüssigen Reaktionsprodukten geführt. Die Sumpftemperatur des Quenchers beträgt 120°C, der Umlauf der flüssigen Reaktionsprodukte auf den Kopf des Quenchers wird durch einen Kühler geführt. Zur Entfernung von partialdruckmässig enthaltenden Reaktionsprodukten werden die Gase vor der Rückführung in den Oxidationsreaktor einer Wäsche mit Frischnaphthalin zugeführt. Die am Kopf der Wäsche entweichenden Gase enthalten ca. 3 Vol.-% Sauerstoff und 0,5 Vol.-% Naphthalin und werden über ein Gebläse in den Reaktor zurückgeführt. Ein Teil dieses Gasstromes wird zur Dehydrierung des Tetrahydroanthrachinons in die dafür vorgesehene Reaktionsstufe eingeführt und verlässt diesen Reaktionsteil über den Kopf der in diesem Reaktionsteil befindlichen Kolonne. Die vereinigten Gasströme werden einem Naphthalinverdampfer zugeführt und auf einen Naphthalingeinhalt von 3 Vol.-% gebracht.

Frischnaphthalin in einer Menge von 17 kg pro Stunde wird in den Quencher und/oder Wäscher eingebracht. Diese Menge entspricht der Naphthalinmenge, die in der Naphthalinoxidation umgesetzt wird.

Der verbrauchte Sauerstoff wird in das System in Form von Luft eingeführt, wobei durch entsprechende Zumischung von Luft zum Kreisgas der Sauerstoffgehalt in der Oxidehydrierungsstufe des Tetrahydroanthrachinons zu Anthrachinon ca. 4 Vol.-% beträgt. Aus den beiden kombinierten Gaskreisläufen wird der Anteil der eingeschleppten Inerten, vor allem Stickstoff, und der gebildeten gasförmigen Nebenprodukte, vor allem Wasserdampf, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ausgeschleust. Dies geschieht durch Abnahme eines entsprechenden Teilstromes, der aus dem Prozess entfernt wird.

Die kondensierten flüssigen Reaktionsprodukte werden gemeinsam aus dem Quenchsystem abgezogen. Die Menge beträgt 70 kg/h mit etwa 10 Gew.-% Naphthochinon, 8 Gew.-% Phthalsäureanhydrid und unumgesetztes Naphthalin. 5 Mol-% des umgesetzten Naphthalins werden während dieser Reaktionsstufe zu Kohlendioxid umgesetzt.

In den Quenchkreislauf werden stündlich 100 g Natronlauge in Form einer 20%igen wässrigen Lösung eingespeist.

Das rohe Reaktionsprodukt wird ohne weitere Behandlung direkt der Diels-Alder-Reaktion mit Butadien zugeführt. Der verwendete Reaktor ist ein 3-Kammer-Rührkessel mit nachgeschaltetem Verweileitrohr, welches auf Temperaturen von 120°C geheizt wird. Butadien wird im Überschuss zugesetzt und zwar in einer Menge von 12 kg/h. Die Reaktion wird unter einem Druck von 20 bar und einer Verweilezeit von ca. 90 Minuten durchgeführt. Nach der Reaktion wird in einen Behälter entspannt, wobei das überschüssige Butadien grösstenteils entweicht. Dieses Butadien wird mit einem Kompressor wieder auf 20 bar verdichtet und erneut in den Diels-Alder-Reaktor eingesetzt, wobei die verbrauchte Menge an Butadien neu zugemischt wird.

Ohne weitere Zwischenbehandlung wird das Produkt aus dem Diels-Alder-Reaktor in die dritte Reaktionsstufe, die Oxidehydrierung von Tetrahydroanthrachinon zu Anthrachinon eingespeist. Die Menge beträgt ca. 75 kg/h, im Produkt sind 12 Gew.-% Tetrahydroanthrachinon und 7,5 Gew.-% Phthalsäureanhydrid enthalten, neben geringen Mengen von

Verunreinigungen und einer grossen Menge an überschüssigem Naphthalin. Der Oxidehydrierungsreaktor ist als Rektifizierkolonne ausgebildet. Die Kolonne hat einen Durchmesser von 300 mm und eine Höhe von 8,7 m. Die Kolonne ist im Abtriebsteil mit Ventilböden ausgerüstet. Der Eingang des Einsatzproduktes erfolgt am Sumpf. Der Sumpf ist als eine übereinandergeschaltete 2stufige Kammerkaskade ausgebildet.

Zusätzlich werden in den Abtriebsteil noch ca. 12 kg/h 10 Phthalsäureanhydrid aus der nachfolgenden Kolonne zur Trennung von Phthalsäureanhydrid und Anthrachinon zurückgeführt. In den Sumpf der Kolonne werden pro Stunde 70 Normalkubikmeter des oben erwähnten Kreisgases eingeleitet. Die Zusammensetzung beträgt etwa 4,0 Vol.-% 15 Sauerstoff und 0,5 Vol.-% Naphthalin neben den oben erwähnten inerten gasförmigen Bestandteilen.

Die Kolonne wird unter dem Systemdruck von 6,5 bar betrieben und hat eine Sumpftemperatur im untersten Kessel von 180°C, im oberen von 200°C. Die Oxidehydrierung 20 von Tetrahydroanthrachinon erfolgt praktisch quantitativ.

Aus der obersten Kammer der 2stufigen Kammerkaskade werden ca. 70 kg/h Rohprodukt abgezogen. Dieses Produkt enthält ca. 12 Gew.-% Anthrachinon, 50 Gew.-% Naphthalin, ca. 1,5 Gew.-% höhersiedende Rückstände, ca. 25 1 Gew.-% unbekannte Nebenprodukte. Die Differenz zu 100 ergibt sich aus dem Anteil an Phthalsäureanhydrid.

In einer nachfolgenden Kolonne wird das Reaktionsprodukt bei einem Druck von 120 mbar weitgehend von 30 Naphthalin befreit, welches über einen Verdampfer gasförmig dem Kreisgas vor der Naphthalinoxidation wieder zugesetzt wird.

Zur Trennung von Roh-Phthalsäureanhydrid als Kopfprodukt und Roh-Anthrachinon als Sumpfprodukt wird die 35 Reaktionsmischung in eine Rektifizierkolonne eingespeist, die bei 250 mbar betrieben wird. Die Kolonne ist in üblicher Bauart als Füllkörper-Kolonne ausgelegt. Wegen der benötigten hohen Temperatur wird der Sumpf elektrisch beheizt. Die Sumpftemperatur beträgt 310°C. Am Kopf der Kolonne wird rohes Phthalsäureanhydrid entnommen. Die abgenommene Phthalsäureanhydrid-Menge beträgt ca. 17 kg/h. Hiervon werden wie oben erwähnt ca. 12 kg/h zurückgepumpt in das System, in dem Tetrahydroanthrachinon oxidiert wird. Am Sumpf der Kolonne fällt stündlich ein 40 Produkt an, welches etwa 8 kg Anthrachinon und ca. 1,5 kg höhersiedende Nebenprodukte enthält. Das Verhältnis Anthrachinon zu höhersiedenden Nebenprodukten beträgt also ca. 1 : 0,19. Dieses Sumpfprodukt wird einem konventionellen Dünnschichtverdampfer zugeführt. Für den reibunglosen Austrag der höhersiedenden Nebenprodukte ist eine Austragsschnecke mit Kühlung angebracht. Die höhersiedenden Produkte fallen in fester oder flüssiger Form an und werden aus dem Prozess ausgeschleust. Aus der ausgeschleusten Mischung wird restliches Anthrachinon durch Sublimation 55 oder Extraktion mit Xylol und anschliessender Kristallisation gewonnen. Der Dünnschichtverdampfer wird unter Normaldruck betrieben, das Anthrachinon verdampft und wird gasförmig abgezogen. Um die hohen Temperaturen von etwa 450°C zu erreichen, ist der Apparat elektrisch beheizt. Über dem Dünnschichtverdampfer ist ein 1 m langer mit 60 Füllkörpern gefüllter Rektifizieraufsatz angebracht. Dort wird Anthrachinon unter Rückfluss gereinigt und verlässt das System zunächst flüssig und wird in einer nachgeschalteten Kühschnecke kristallisiert und ausgetragen.

Die Aufarbeitung des Rohanthrachinons (Sumpfprodukt der Kolonne zur Abtrennung von Phthalsäureanhydrid) durch Destillation in einer Kolonne mit Dünnschichtverdampfer ist nur beispielhaft.

Das Rohanthrachinon kann auch nach anderen Methoden aufgearbeitet werden, z.B. indem man das Rohanthrachinon einer Behandlung mit NaOH/CaO bei 290 bis 310°C unterwirft, um störende Mittelsieder zu binden und anschliessend aus dem so behandelten Produkt reines Anthrachinon durch einfache Sublimation oder Ausdampfung von den Hochsiedern abtrennt.

Das als Nebenprodukt angefallene rohe Phthalsäureanhydrid wird nun von Resten mitgeschleppter Verunreinigungen befreit. Das rohe Phthalsäureanhydrid wird in eine Kolonne in konventioneller Bauart eingespeist. Die Kolonne wird bei einem Druck von 150 Torr betrieben. Über Kopf dieser Kolonne werden nicht näher bekannte leichtsiedende Verunreinigungen abgezogen und vor der Diels-Alder-Reaktion in den Prozess zurückgeführt. Das Sumpfprodukt dieser Kolonne, das neben Phthalsäureanhydrid eine kleine Menge unbekannter Nebenprodukte enthält, wird einer weiteren Kolonne zugeführt in welcher der grösste Teil des Phthalsäureanhydrids als Kopfprodukt abgenommen wird. Dieses Phthalsäureanhydrid ist nunmehr farblos.

Die Aufarbeitung des rohen Phthalsäureanhydrids durch mehrfache Destillation ist nur beispielhaft.

Das rohe Phthalsäureanhydrid kann z.B. auch durch Kristallisation z.B. aus Essigsäure, anschliessende thermische Behandlung des Kristallisats bei ca. 285°C und anschliessen-

de einfache Destillation in eine spezifikationsgerechte Ware überführt werden.

Am Sumpf der Kolonne wird ein rohes Phthalsäureanhydrid in einer Menge von ca. 1 kg pro Stunde abgenommen, und in die Kolonne zur Oxidehydrierung von Tetrahydroanthrachinon zurückgeführt.

### *Beispiel 2*

10 Man verfährt wie in Beispiel 1, setzt jedoch anstelle der wässrigen Lösung von Natronlauge die stöchiometrisch entsprechende Menge Ammoniak in Form einer wässrigen Lösung zu. Man erhält praktisch das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

15

### *Beispiel 3*

(Vergleichsbeispiel)

Es wird so gearbeitet wie in Beispiel 1, jedoch ohne Na-tronlauge-Zugabe.

20 Das Verhältnis Anthrachinon zu höhersiedenden Nebenprodukten beträgt im Sumpf der Kolonne zur Abtrennung von Phthalsäureanhydrid von Anthrachinon und höhersiedenden Nebenprodukten 1 : 0,4.

Bei der Oxidation von Naphthalin werden 15% des umgesetzten Naphthalins zu Kohlendioxid umgesetzt.