

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57159

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 25.II.1966 (P 113 185)

Pierwszeństwo: 04.V.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 07 c

63/18

Opublikowano: 31.III.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Werner Scheiber, dr Otto Garkisch

Właściciel patentu: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt
n/Menem (Niemiecka Republika Federalna)Sposób otrzymywania bezwodnika ftalowego o bardzo wysokim
stopniu czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezwodnika ftalowego o bardzo wysokim stopniu czystości.

Bezwodnik ftalowy o czystości wynoszącej powyżej 99,8% otrzymuje się dotychczas z produktu utleniania naftalenu lub o-ksylenu na drodze destylacji periodycznej. Destylację prowadzi się zazwyczaj po uprzednim procesie starzenia surowca przy dłuższym ogrzewaniu pod normalnym ciśnieniem, w temperaturze 250—280°C, ewentualnie w obecności kwasu siarkowego lub innych dodatków. Proces starzenia prowadzi się w celu rozłożenia zanieczyszczeń lub przeprowadzenia ich w składniki nietłotne, takie jak kwasy jednokarboksylowe, aldehydy i chinony. Podczas destylacji kotłowej, którą prowadzi się po procesie starzenia, najpierw odbiera się u szczytu kolumny destylacyjnej łatwo lotne zanieczyszczenia, przede wszystkim bezwodnik kwasu maleinowego, a następnie odpędza główną część produktu utlenienia w postaci czystego bezwodnika ftalowego, zaś powstałe podczas starzenia produkty kondensacji oddziela się jako pozostałość poddestylacyjną.

Przy produkcji mniejszych ilości bezwodnika ftalowego periodyczna metoda pracy jest także jeszcze i obecnie ekonomiczna. Jednakże jak przy każdym periodycznym sposobie, tak i przy periodycznej destylacji surowego bezwodnika ftalowego potrzebny jest większy wkład pracy niż przy metodach ciągłych, które za pomocą urządzeń pomia-

2

rowych i regulujących mogą być prowadzone w mniejszym lub większym stopniu samoczynnie. Ponadto przy periodycznej destylacji bezwodnika ftalowego otrzymuje się produkt o niejednolitej jakości. Pierwsze i ostatnie partie produktu uzyskiwane podczas destylacji mają bowiem niższy stopień czystości.

W ostatnich latach wzrosło zapotrzebowanie na bezwodnik ftalowy, co zmusiło do szybkiego zwiększenia zdolności wytwórczej dotychczasowych urządzeń. W urządzeniach do destylacji kotłowej pracujących periodycznie wydajność uzyskiwana z jednostki destylacyjnej nie przekracza około 800 ton bezwodnika na miesiąc. Zwiększenie wydajności można jedynie osiągnąć przez łączenie kilku mniejszych jednostek destylacyjnych, gdyż w urządzeniach jednostkowych o zdolności produkcyjnej powyżej 800 ton/miesiąc stosunek powierzchni, na której odbywa się proces destylacji, do objętości kotła destylacyjnego ulega niekorzystnemu zmniejszeniu, a tym samym pogarsza się przenikanie ciepła i urządzenia takie pracują nieekonomicznie. Z drugiej zaś strony, w dużych urządzeniach trudno jest instalować miesządła, które są niezbędne przy destylacji bezwodnika ftalowego. Urządzenia destylacyjne pracujące w sposób ciągły i umożliwiające otrzymywanie bezwodnika ftalowego o wysokim stopniu czystości, wymaganym przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych, nie są dotychczas znane.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezwodnika ftalowego o bardzo wysokim stopniu czystości na drodze destylacji ciągłej, przy czym jako wsad można stosować produkt utlenienia o-ksylenu i/lub produkt utlenienia naftalenu. W obydwóch przypadkach przed destylacją ciągłą można poddawać surowiec starzeniu.

Według wynalazku, do surowego bezwodnika ftalowego, przed jego wprowadzeniem do urządzenia destylacyjnego, doprowadza się znaczną część ciepła potrzebnego do jego odparowania, przy czym surowy produkt ogrzewa się pod takim ciśnieniem, aby podczas ogrzewania bezwodnik ftalowy praktycznie nie odparowywał, lecz ażeby dopiero po gwałtownym rozprężeniu w urządzeniu destylacyjnym nastąpiło odparowanie rzutowe. To rzutowe odparowanie następuje pod ciśnieniem zmniejszonym, korzystnie wynoszącym około 100—150 mm Hg. Podczas odparowania rzutowego, analogicznie jak przy destylacji kotłowej, przeważającą część surowego bezwodnika ftalowego, korzystnie około 97%, odbiera się u szczytu kolumny w postaci wstępnie oczyszczonego produktu, podczas gdy trudniej lotne związki, jak na przykład chiny, pozostają w kolumnie, z której są usuwane w sposób ciągły w dolnej części kolumny.

W przypadku przerabiania surowego bezwodnika ftalowego, otrzymanego z naftalenu, przed wprowadzeniem do urządzenia destylacyjnego surowiec ogrzewa się do temperatury około 450°C, natomiast przy przerobie bezwodnika ftalowego otrzymanego w procesie utleniania o-ksylenu ogrzewa się wstępnie tylko do temperatury około 280°C. W drugim przypadku ilość ciepła doprowadzonego do surowca umożliwia odparowanie rzutowe tylko około 40% bezwodnika ftalowego w pierwszej kolumnie destylacyjnej, toteż aby spowodować odparowanie około 97% produktu należy pozostałą ilość ciepła doprowadzić dodatkowo za pośrednictwem podgrzewacza pozostałości w tej kolumnie.

Sposobem według wynalazku, surowy produkt utleniania naftalenu i/lub o-ksylenu ogrzewa się pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem do temperatury 220 — 450°C, korzystnie do temperatury 240 — 280°C, dobierając warunki ciśnienia i temperatury tak, aby podczas ogrzewania nie zachodziło praktycznie wcale odparowywanie produktu. Ogrzany surowiec poddaje się następnie rozprężaniu i odparowywaniu rzutowemu w pierwszej kolumnie destylacyjnej, pracującej pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, korzystnie wynoszącym 100 — 150 mm Hg. U szczytu tej kolumny odbiera się co najmniej 90%, a korzystnie około 97% produktu wsadowego w postaci wstępnie oczyszczonego bezwodnika ftalowego. Półprodukt ten doprowadza się następnie do wielostopniowej kolumny rektyfikacyjnej, zawierającej co najmniej 20 pól i pracującej przy stosunku deflegmacji wynoszącym co najmniej 30:1 w odniesieniu do ilości destylatu. Kolumna ta pracuje pod ciśnieniem niższym od ciśnienia panującego w pierwszej kolumnie i wynoszącym korzystnie około 90 mm Hg. W kolumnie tej odparowują łatwiej lotne zanieczyszczenia, takie jak bezwodnik malei-

nowy. Zanieczyszczenia te odprowadza się u szczytu kolumny, zaś w dolnej części pozostaje częściowo oczyszczony bezwodnik ftalowy.

Pozostałość po odprowadzeniu bezwodnika ftalowego z pierwszej kolumny kieruje się do oddzielnego urządzenia destylacyjnego i przerabia na surowy bezwodnik ftalowy.

Produkt pozostający w drugiej kolumnie poddaje się następnie destylacji końcowej w trzeciej kolumnie, pracującej w znany sposób, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, niższym od ciśnienia w pierwszej kolumnie. Tę końcową destylację prowadzi się tylko w celu oddzielenia bezwodnika ftalowego od minimalnych ilości wysokowrzących substancji, które pozostają w czasie wielostopniowej rektyfikacji w drugiej kolumnie. Zanieczyszczenia te gromadzą się jako pozostałość w trzeciej kolumnie, przy czym można je w niej pozostawiać i odprowadzać dopiero po dłuższym czasie pracy, gdy ilość ich wzrośnie.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie bezwodnika ftalowego o czystości powyżej 99,8%, nie zawierającego wcale lub zawierającego tylko śladowe ilości kwasu ftalowego, naftochiny lub kwasu benzoowego.

Sposób według wynalazku wyjaśniono bliżej w przytoczonych poniżej przykładach, przy czym schemat urządzenia przedstawiony na fig. 1 ilustruje przykład I, a fig. 2 — przykład II.

Przykład I. Produkt utlenienia naftalenu, uprzednio poddany starzeniu i sprasowaniu na gorąco, wprowadza się w temperaturze 280°C, pod ciśnieniem 2 atmosfer, w ilości 1000 kg/godzinę poprzez przewód 1 do podgrzewacza 2, w którym ogrzewa się do temperatury 450°C, a następnie kieruje do pierwszej kolumny 3, wyposażonej w spiralę 4a. W kolumnie tej poprzez przewód próżniowy 5 utrzymuje się ciśnienie 100 mm Hg. Deflegmator 6 kolumny pracuje w ten sposób, że praktycznie cały produkt szczytowy przechodzi przewodem 7 do kolumny precyzyjnego frakcjonowania 8. W przestrzeni między wlotem przewodu 1 a deflegmatorem 6 występuje zatem tylko „dzika” deflegmacja. Przewodem 9 odprowadza się pozostałość w ilości 120 kg produktu zawierającego 70% bezwodnika ftalowego. Produkt ten doprowadza się do oddzielnego, nie uwidocznionego na fig. 1 urządzenia do przeróbki pozostałości. W kolumnie do precyzyjnego frakcjonowania 8 utrzymuje się za pomocą przewodu 10 ciśnienie 90 mm Hg. Deflegmator 11 kolumny pracuje w ten sposób, że utrzymuje się stopień deflegmacji wynoszący 50 w przeliczeniu na odciągnięty produkt szczytowy. Produkt szczytowy uzyskiwany w ilości 15 kg/godzinę, składający się zasadniczo z bezwodnika maleinowego i bezwodnika ftalowego, odciąga się przewodem 12 i doprowadza z powrotem do surowego bezwodnika ftalowego. Za pomocą podgrzewacza 13 produktu dolnego z kolumny 8 utrzymuje się stopień odparowania zwrotnego wynoszący 1 w przeliczeniu na cały ładunek kolumny. Produkt dolny z kolumny 8 odprowadza się przewodem 14 do kolumny końcowej 15, z której przedestylowany, czysty bezwodnik ftalowy odprowadza się u szczytu kolumny przewodem 19. Ko-

lumna 15 posiada wypełnienie 16 (pierścienie Raschiga). Za pomocą deflegmatora 17 i podgrzewacza 18 produktu dolnego z kolumny 15 utrzymuje się stopień deflegmacji mniejszy od 0,5 w przeliczeniu na odciągnięty produkt szczytowy. Przewodem 20 i zaworem 21 można po dłuższym okresie pracy odciągnąć nagromadzoną pozostałość.

Otrzymany w powyższy sposób czysty bezwodnik ftalowy wykazuje następujące dane analityczne:

temperatura krzepnięcia	130,9°C
liczba Hazen	poniżej 10
liczba Heathazen	poniżej 40
zawartość bezwodnika maleinowego	poniżej 0,1%
zawartość bezwodnika ftalowego	99,85%
zawartość kwasu ftalowego	— nie daje się stwierdzić
zawartość naftochinonu	— poniżej 0,1 części na milion.

Przykład II. 1000 kg/godzinę produktu utleniania 95%-wego o-ksylenu wprowadza się przewodem 1 i przez podgrzewacz 2 pod ciśnieniem 2 atmosfer i w temperaturze 280°C do pierwszej kolumny 3. Kolumna 3 jest wypełniona pierścieniami Raschiga 4b. Za pomocą przewodu próżniowego 5 utrzymuje się w niej ciśnienie 150 mm Hg. Deflegmator 6 pracuje w taki sposób, że praktycznie cały produkt szczytowy przechodzi przewodem 7 do kolumny frakcjonowania precyzyjnego 8. Ponieważ wstępne podgrzewanie ładunku surowca do temperatury 280°C nie dostarcza produktowi ilości ciepła niezbędnej do odparowania 98% produktu, przeto dodatkową ilość ciepła wprowadza się do układu za pośrednictwem podgrzewacza 22. Przez odprowadzenie pozostałości przewodem 9 odciąga się 20 kg produktu zawierającego około 90% bezwodnika ftalowego. Produkt ten przerabia się dalej w urządzeniu nie pokazanym na fig. 2. W kolumnie do precyzyjnego frakcjonowania utrzymuje się poprzez przewód 10 ciśnienie 90 mm Hg. Deflegmator 11 kolumny pracuje w ten sposób, że utrzymuje się stopień deflegmacji 50 w przeliczeniu na odciągnięty produkt szczytowy. Produkt szczytowy uzyskiwany w ilości 10 kg na godzinę, składający się zasadniczo z kwasu maleinowego i kwasu benzoowego a także z bezwodnika ftalowego, odciąga się przewodem 12. Za pośrednictwem podgrzewacza 13 utrzymuje się w tej kolumnie stopień odparowania zwrotnego, wynoszący 1 w przeliczeniu na całą ilość produktu doprowadzonego do kolumny. Produkt dolny z kolumny frakcjonowania precyzyjnego 8 doprowadza się przewodem 14 do kolumny końcowej 15, z której odbiera się go przewodem 19 w postaci czystego bezwodnika ftalowego. Kolumna końcowa 15 ma wypełnienie 16 (pierścienie Raschiga). Za pomocą deflegmatora 17 i podgrzewacza 18 utrzymuje się stopień deflegmacji mniejszy od 0,5 w przeliczeniu na odciągnięty produkt szczytowy. Poprzez przewód 20 i zawór 21 można po dłuższym okresie pracy odciągnąć nagromadzoną pozostałość.

Otrzymany w ten sposób czysty bezwodnik ftalowy wykazuje następujące dane analityczne:

temperatura krzepnięcia	131°C
liczba Hazen	poniżej 5
liczba Heathazen	poniżej 30
zawartość bezwodnika maleinowego	poniżej 0,1%
zawartość bezwodnika ftalowego	99,85%
zawartość kwasu ftalowego	nie daje się stwierdzić
zawartość kwasu benzoowego	nie daje się stwierdzić.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezwodnika ftalowego o bardzo wysokim stopniu czystości z produktu utlenienia naftalenu i/lub o-ksylenu, **znamienny tym**, że surowy produkt utlenienia ogrzewa się pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem do temperatury 220—450°C, korzystnie do temperatury 240—280°C, dobierając warunki ciśnienia i temperatury tak, aby podczas ogrzewania nie zachodziło praktycznie wcale odparowywanie produktu, po czym ogrzany surowiec rozpręża się w pierwszej kolumnie destylacyjnej, pracującej pod ciśnieniem zmniejszonym, wynoszącym korzystnie 100—150 mm Hg, odbiera u szczytu tej kolumny więcej niż 90%, a korzystnie około 97% produktu wsadowego i odprowadza do drugiej kolumny destylacyjnej, pracującej pod ciśnieniem niższym od panującego w pierwszej kolumnie i wynoszącym korzystnie około 90 mm Hg, a następnie pozostałość z dolnej części drugiej kolumny poddaje się destylacji w trzeciej kolumnie, korzystnie pracującej również pod zmniejszonym ciśnieniem i odbiera u góry tej kolumny przedestylowany bezwodnik ftalowy o wysokiej czystości.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałość destylacyjną odciągniętą z pierwszej kolumny przerabia się na surowy bezwodnik ftalowy w oddzielnym urządzeniu destylacyjnym do przeróbki pozostałości.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że w pierwszej kolumnie utrzymuje się ciśnienie wynoszące około 150 mm Hg.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że w drugiej i trzeciej kolumnie utrzymuje się ciśnienie niższe niż w kolumnie pierwszej.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że bezwodnik ftalowy odebrany u szczytu pierwszej kolumny doprowadza się do drugiej kolumny zawierającej co najmniej 20 pól i pracującej przy stopniu deflegmacji wynoszącym co najmniej 30:1 w odniesieniu do produktu odprowadzanego u szczytu kolumny.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że produkt utlenienia o-ksylenu podgrzewa się wstępnie do temperatury około 280°C, po czym wprowadza do pierwszej kolumny destylacyjnej ogrzewa się go dodatkowo za pomocą pod-

grzewacza pozostałości odbieranej z tej kolumny.

7. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że przeznaczony do przeróbki produkt utleniania

naftalenu przed wprowadzeniem do pierwszej kolumny destylacyjnej ogrzewa się do temperatury około 450°C.

Fig.1

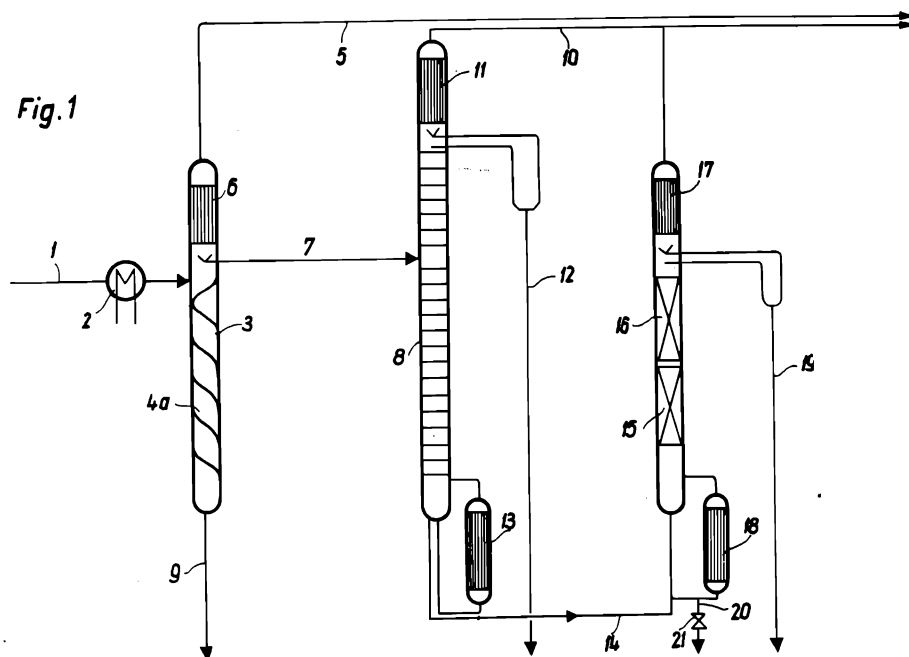


Fig.2

