



228033

228033

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES DES GLACES ET
PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY ET CIREY, de
nacionalidad francesa, residente en París (Francia), 1 bis,
Place des Saussaies,

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y LA PURIFICACION DE ANHI-
DRIDOS DE DIACIDOS ORGANICOS".-

228033



La presente invención se refiere a la separación y la purificación de anhídridos de diácidos orgánicos, tales como los anhídridos ftálico y maléico, particularmente después de preparación por oxidación catalítica de los hidro-
5.- carburos aromáticos correspondientes.-

Se ha propuesto ya separar y purificar el anhídrido ftálico contenido en los gases que resultan de una oxidación catalítica tal, lavando los gases por medio de un hidrocarburo alifático líquido (por ejemplo petróleo) que di-
10.- suelve el anhídrido ftálico, y sometiendo la solución de anhídrido ftálico así obtenida a una destilación en el curso de la cual el anhídrido es arrastrado bajo la forma de vapor aceotrópico por el disolvente hidrocarburado, separándose la mezcla que resulta de la condensación de este vapor
15.- deguidamente en dos fases una de las cuales muy rica en anhídrido es recogida y eventualmente destilada para obtener el anhídrido puro.-

Este procedimiento da excelentes resultados con el anhídrido ftálico, pero es difícilmente aplicable al anhídrido maléico que es, incluso en caliente, casi insoluble
20.- en los hidrocarburos o petróleo utilizados.-

El procedimiento según la invención, en la que ha colaborado el Señor Armand Jean COURTIER, puede aplicarse a la separación y a la purificación del anhídrido maléico y
25.- de los otros anhídridos de diácidos orgánicos insolubles en caliente en los hidrocarburos alifáticos.-

Este procedimiento consiste:

- a) en disolver el anhídrido en un disolvente;
- b) en destilar la solución de anhídrido así obtenida
30.- en presencia de un hidrocarburo alifático que hierve a una temperatura superior, a alrededor de 190°C

228033



bajo la presión atmosférica;

- o) en condensar el vapor que resulta de la destilación precedente y refrigerar el líquido que resulta de la condensación que se separa entonces en dos fases una de las cuales es rica en anhídrido, a partir de la cual se puede aislar sin dificultad el anhídrido.-
- 5.-

Conforme a la invención, los disolventes utilizados son disolventes del anhídrido no miscibles con el agua, líquidos a la temperatura a la cual se efectúa la disolución del anhídrido, sin acción sobre el anhídrido en las condiciones de destilación y esencialmente no arrastrables con él en el curso de la destilación con el hidrocarburo.-

10.-

Como disolventes apropiados se pueden citar: el pentaclorodifenilo, el fosfato de tri-cresilo, el ftalato de dibutilo, el tetracloroftalato de etilo, el heptacloropropano, el hexacloropropano, el cloruro de naftaleno.-

15.-

Entre los hidrocarburos alifáticos que arrastran anhídrido, de conformidad con la invención, se pueden citar los hidrocarburos saturados o las mezclas de éstos, por ejemplo fracciones de petróleo, que hiervan a la presión atmosférica entre 190 y 250° C.-

20.-

El solicitante ha descubierto que, en efecto, en la solución sometida a la destilación, la presencia de los disolventes del anhídrido, que presentan las propiedades indicadas más arriba, no impide la formación de un azeótropo binario del anhídrido con el hidrocarburo alifático y que en esta destilación azeotrópica, no es arrastrado el disolvente.-

25.-

Se puede verificar, por ejemplo, destilando anhídrido maléico en presencia de una fracción petrolífera que hierva entre 205 y 210° C., lo que da una mezcla azeotropa que

30.-



228033

que contiene el 46 % de anhídrido maléico y se verifica que ésta proporción subsiste si se añade al anhídrido y a la fracción de petróleo, como tercer disolvente, difenilo pentaclorado.-

5.- Cuando se efectúa la destilación de la mezcla: tercer disolvente, hidrocarburo, anhídrido, particularmente por rectificación, las impurezas del anhídrido no son arrastradas y por consiguiente el anhídrido es aislado de la mezcla aceotropa con un gran grado de pureza.-

10.- Las impurezas pueden ser fácilmente recuperadas. Frecuentemente son productos de valor, particularmente las benzoquinonas.-

En el caso en que se aplique el procedimiento al anhídrido ftálico, se utiliza preferentemente como líquido de arrastre una fracción de hidrocarburo que hierva hacia los 245° C. a la presión atmosférica.-

15.- Cuando se aplica el procedimiento al anhídrido maléico, puede ser más ventajoso utilizar como líquido de arrastre una fracción de hidrocarburo que hierva a una temperatura más baja, por ejemplo hacia los 205-215° C. a la presión atmosférica.-

20.- Se puede aislar el anhídrido de la fase rica en anhídrido de la mezcla aceotropa eliminando los vestigios del hidrocarburo de arrastre por destilación. Esta destilación se hace bajo presión reducida.-

25.- A continuación se describe un modo de realización de la invención haciendo referencia al adjunto dibujo, que representa el esquema de una instalación industrial de separación y de purificación según la invención.-

30.- Los gases calientes que provienen de la oxidación catalítica de hidrocarburos aromáticos son llevados a la ex-

228033



tremidad inferior de una columna de lavado (1) por un conducto (2) y son lavados por el tercer disolvente que llega a contra-corriente por un conducto (21). El anhídrido y la mayor parte de sus impurezas son disueltos en el tercer disolvente y el gas residuario sale por un conducto (3).-

La solución de anhídrido es llevada seguidamente por un conducto (4) a una columna (5) donde se efectúa la separación de las fracciones de cabeza y la mezcla de la solución, desembarazada de dichas fracciones, con el líquido de arrastre (hidrocarburo).-

La condensación de las fracciones de cabeza es efectuada en un condensador (6) provisto de un grifo (7) de evacuación y un conducto de retorno (8) a la columna (5).

El líquido de arrastre destinado a ser mezclado en la columna (5) con la solución llega a esta columna por un conducto (9) proveniente de una serie de aparatos que se describirán más adelante.-

La mezcla de la solución de anhídrido con el líquido de arrastre sale de la columna (5) por un conducto (10) para ser rectificada en una columna de platos (11) que la separa en dos porciones; la que destila y que está constituida por el aceotropo binario anhídrido-hidrocarburo y el residuo constituido por el tercer disolvente que contiene las impurezas del anhídrido y un poco de hidrocarburo.-

El aceotropo binario sale de la columna de platos (11) por un conducto (12), pasa por un condensador (13) donde se separa en dos capas, después por el decantador (14) a la salida del cual la capa inferior rica en anhídrido puede ser recogida por un grifo (15). La capa supe-

228033



rior retorna por un conducto (16) a la columna (11).-

El residuo (tercer disolvente e hidrocarburo) que sale de la columna (11) por un conducto (17) pasa por los calentadores (18, 19, 20) cuya temperatura va creciendo y

5.- donde se separa el líquido de arrastre y tercer disolvente.

El tercer disolvente que se desliza por la base del calentador (20) es eventualmente, después de una purificación, devuelto al circuito, por el conducto (21). El hidrocarburo de arrastre es separado en su mayor parte del tercer disolvente por destilación directa en el calentador (18) y la separación se termina por arrastre al vapor de agua en los calentadores (19 y 20). El vapor de agua que alimenta los calentadores (19 y 20) proviene del condensador (13) y es llevado por un conducto (22) al calentador (20), y por un conducto (23) al calentador (19). Un desfle-
10.- mador (24) interpuesto entre el calentador (19) y un tubo colector (25) permite recoger las últimas impurezas del tercer disolvente arrastrables con el vapor de agua (en general quinonas).-

20.- El tubo colector (25) lleva a un condensador (26) y después a un decantador (27) al líquido de arrastre destilado directamente en (18) y al líquido de arrastre destilado por el vapor de agua en los calentadores (19 y 20). El líquido de arrastre separado en el decantador (27) es de-
25.- vuelto al circuito por el conducto (9).

En el caso en que el líquido de arrastre sea no miscible con el tercer disolvente, los calentadores (18, 19, 20) son suprimidos y remplazados por un decantador que permite, después de la separación del tercer disolvente y del hidro-
30.- carburo, devolver los productos al circuito.-



Ejemplo I

228033

Se dispone de 1000 m³ por hora de gas a 120° C, que contenga 40 grs. de anhídrido maléico bruto por m³. Estos gases son enviados por la canalización (2) a la parte inferior de la columna de lavado (1) (10 compartimientos, diámetro 1000 mm.) en cuya cúspide se hace entrar por el conducto (21), 500 litros por hora de difenilo pentaclorado mantenido a 110°. Los gases que se escapan por la parte superior de la columna por el conducto (3) están prácticamente desembarazados de anhídrido maléico. Preferentemente estos gases son refrigerados a la salida de la columna y, en caso necesario, condensados para recuperar el disolvente que ha podido ser arrastrado.-

La columna (5) (8 platos, diámetro 200 mm.) calentada en la base por vapor a 180°, recibe por el conducto 4, a la altura del cuarto plato a partir de la cúspide, la solución de anhídrido maléico en el difenilo pentaclorado que se mezcla con una fracción de petróleo (500 litros por hora) que hierve entre 205 y 215° C que llega por el conducto (9). En el condensador (6) se recogen productos de cabeza constituidos por benceno (2 a 3 litros por hora), y los últimos vestigios de agua arrastrados por él y que provienen del vapor de agua de los gases tratados.-

La columna de rectificación (11) (12 platos -diámetro 300 mm.), calentada por vapor a 180°C., y en la cual se mantiene un vacío de 200 mm., recibe por el conducto 10, a la altura del cuarto plato a partir de la cúspide, la solución (anhídrido, disolvente, líquido de arrastre) que proviene de (5). En el condensador (13), se aislan 94 kgs. por hora de una mezcla que proviene de la destilación de los vapores de acetropo, siendo separada es-

228033



ta mezcla en dos capas en el decantador (14) mantenido a 80°. La capa superior retorna a la parte de arriba de la columna por el conducto (16). Se recoge en (15) la capa inferior, o sea 40,4 kgs., constituida por anhídrido maléico bruto que, purificado por destilación bajo 200 mm. 5.- a 156°, suministra 40 kgs. de anhídrido puro.-

La solución residuaria (difenilo pentaclorado, petróleo, impurezas) llega a la serie de sobre-calentadores (18,19,20), calentados con vapor a 180° y mantenidos a la 10.- presión de 200 mm. En el sobrecalentador (18) se elimina por destilación directa la mayor parte del petróleo contenido en el difenilo pentaclorado y, en los sobrecalentadores (19 y 20), se eliminan los últimos vestigios de petróleo que permanecen por arrastre en el vapor de agua.-

15.- El vapor de agua utilizado para el arrastre proviene del condensador (13) y permite arrastrar y recoger igualmente ciertas impurezas gracias al desflemador (24) interpuesto entre (19 y 25). Todo el petróleo destilado pasa por (25), después es condensado con agua en (26) de la 20.- cual es separado gracias al decantador (27) y finalmente devuelto al circuito por (9).-

El pentaclorodifenil impuro que sale de (20) es centrifugado antes de ser vuelto a poner en circulación por (21).

25.- Ejemplo II

En lugar de difenilo pentaclorado, se utiliza como disolvente intermediario tricresil fosfato.-

El aparato es idéntico al del ejemplo I, pero los sobrecalentadores (18,19,20) son remplazados por un con- 30.- junto refrigerante decantador que comunica con los conductos (9 y 21).-



223033

La columna (1) posee seis compartimientos, la columna (11) diez y ocho platos. La columna 5 permanece igual y los diámetros de (1) y de (11) no cambian.-

- Efectuando la extracción con 300 litros de tricresil-
- 5.- fosfato por hora y utilizando el modo operatorio y las mismas condiciones que las indicadas en el ejemplo 1, se obtiene una solución que contiene 150 grs. de anhídrido maléico por litro. Esta solución es mezclada en la columna (5) con 600 litros por hora de la fracción de petróleo def:
- 10.- finida en el ejemplo 1, y la mezcla alimenta enseguida la columna (11) a la altura del quinto plato contado a partir de la cúspide. Las destilaciones son realizadas en las columnas (5 y 11) de la misma manera que en el ejemplo 1 y los productos obtenidos son de composición muy parecida.
- 15.- Se obtiene así, en el condensador (6), el benceno y, en el condensador (13) y el decantador (14) 40,4 Kgs. de anhídrido maléico que proviene de un acetropo de igual composición que el del ejemplo 1.-

- El residuo de la destilación de la columna (11) (petróleo, tricresil-fosfato) pasa a un refrigerante decantador donde se separa en dos capas. La capa inferior está formada de tricresil-fosfato que se reenvía por el conducto (21) a la cúspide de la columna (1). El hidrocarburo es reenviado a la columna (5) por el conducto (9). De vez
- 20.- en cuando se purifica por destilación una parte del tricresil-fosfato.-
- 25.-

- En los ejemplos 3 y 4 que siguen, se tratan gases que provienen de la fabricación de anhídrido ftálico. La columna (1) lleva tres compartimientos, la columna (5) lleva seis platos y la columna (11) lleva doce platos. Los
- 30.- diámetros respectivos de cada una de las columnas son de

228033



400, 100, 400 mm. En estos ejemplos, la mezcla de arrastre, tercer disolvente, anhídrido es realizada no en la columna (5), sino en la columna (11) estando emplazada en este caso el conducto (9) sobre dicha columna.-

5.- Ejemplo III

El líquido de arrastre utilizado es una fracción de petróleo que hierve entre 240 y 245°C. y el tercer disolvente difenil pentaclorado. Los gases que contienen 50 grs. de anhídrido ftálico por m³. (200 m³/hora a 140°)

10.- llegan a la parte inferior de la columna (1) para escaparse completamente desembarazados de anhídrido ftálico por el conducto (3). Encuentran a contra-corriente durante su recorrido por la columna (1) el difenil pentaclorado (50 litros por hora) que se carga de anhídrido y pasa

15.- seguidamente a la columna (5). La temperatura del líquido del compartimiento superior es de 50°, la del compartimiento inmediato de 85° y la del compartimiento inferior de 115°.-

La fracción de cabeza (1,2 Kgs. por hora) separada

20.- da bajo 60 mm. de mercurio por la columna (5), y recogida en el condensador (6) está constituida por una mezcla heterogénea que contiene anhídrido maléico.-

Se realiza la mezcla del disolvente intermedio y del líquido de arrastre a la altura del quinto plato de

25.- la columna (11) (partiendo de la cúspide) que, calentado con vapor a 180°, da bajo 65 mm. de mercurio un destilado aceotropo heterogéneo que se condensa en (13) (mantenida a 129°) y que se decanta en (14). De esta mezcla aceotropa (142 Kgs. por hora) se separa, por el

30.- grifo 15, 10 kgs. por hora de anhídrido ftálico bruto que, calentado a 180° bajo 50 mm. de mercurio, suminis-

./.

22803318



tra 9,8 kgs. de anhídrido exento de petróleo.-

La mezcla de petróleo y de difenilo pentaclorado resultante de la separación efectuada en (11) es sometida a las mismas operaciones que las que son especificadas en el primer ejemplo antes de ser vuelta a poner en circulación.-

Ejemplo IV

Se sigue el modo operatorio del ejemplo III utilizando, en lugar de difenilo pentaclorado, tricresil-fosfato.

10.- La instalación es la misma que en el ejemplo III, siendo remplazados los sobrecalentadores (18, 19, 20) por un refrigerante decantador que comunica con los conductos (9 y 21).-

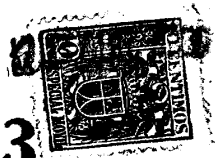
15.- Efectuando la extracción con 40 litros por hora de tricresil-fosfato en las mismas condiciones, la solución a rectificar en presencia de petróleo contiene el 25% en peso de anhídrido y se obtienen los mismos rendimientos en productos que en el ejemplo III. El residuo de la destilación de la columna (11) es extraído por debajo de esta columna y sigue el mismo ciclo que se ha descrito en el ejemplo II para el mismo residuo.-

N O T A

La esencia de la presente patente de invención se recoge en las siguientes reivindicaciones:

25.- 1º.- Procedimiento para la separación y la purificación de anhídridos de diácidos orgánicos, caracterizado porque consta de tres fases, la primera de las cuales consiste en disolver el anhídrido tratado en un disolvente; la segunda, en destilar la solución de anhídrido así obtenida en presencia de un hidrocarburo alifático que hierva a una temperatura superior a 190 grados centígra-

228033



dos, aproximadamente, bajo una presión de 360 milímetros de mercurio; y la tercera, en condensar el vapor que resulta de esta destilación y refrigerar el líquido que proviene de la condensación indicada, separándose la mezcla

5.- en dos fases, a partir de una de las cuales, rica en anhídrido, se aísla éste.-

2ª.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación primera, caracterizado porque los anhídridos tratados según se indica en la reivindicación precedente son anhídri-

10.- dos que, como particularmente el anhídrido maléico, son prácticamente insolubles en caliente en los hidrocarburos alifáticos.-

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación primera, caracterizado porque los anhídridos tratados de acuerdo

15.- con lo que se indica en la reivindicación primera son anhídridos que, como particularmente el anhídrido ftálico, son solubles en los hidrocarburos alifáticos.-

4ª.- Procedimiento, de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el di-

20.- solvente utilizado según la reivindicación primera para disolver el anhídrido está constituido por un disolvente no miscible en agua, líquido a la temperatura a la cual se efectúa la disolución del anhídrido, sin acción sobre el anhídrido en las condiciones de la destilación y no

25.- arrastable con el anhídrido en el curso de dicha destilación con el hidrocarburo con que se opera.-

5ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el disolvente utilizado para disolver el anhídrido tratado es el fosfato de

30.- tricresilo.-

6ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones

./.

228033



primera a tercera, caracterizado porque el disolvente utilizado para disolver el anhídrido tratado es el ftalato de dibutilo.-

5.- 7^a.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el disolvente utilizado para disolver el anhídrido tratado es el tetracloroftalato de étilo.-

10.- 8^a.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el disolvente utilizado para disolver el anhídrido tratado es el heptacloropropano.-

15.- 9^a.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el disolvente utilizado para disolver el anhídrido tratado es el hexacloropropano.-

10^a.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones primera a tercera caracterizado porque el disolvente utilizado para disolver el anhídrido tratado es el cloruro de naftaleno.-

20.- 11^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, para el arrastre del anhídrido tratado, se utilizan hidrocarburos saturados, eventualmente, mezclas de éstos, tales como fracciones de petróleo que hierven entre 190 y 250 grados centígrados, 25.- bajo la presión de 360 milímetros de mercurio.-

30.- 12^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase rica en anhídrido, obtenida según la reivindicación primera, es sometida a una destilación parcial para eliminar de la misma el hidrocarburo utilizado según la reivindicación precedente y que ella contiene, aislando el anhídrido puro.-



223033

13^a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la solución del anhídrido tratado en el disolvente de acuerdo con las reivindicaciones quinta a novena, se efectúa a contra-corriente en una 5.- columna de lavado a cuya parte superior se hace llegar el disolvente, mientras que los gases que contienen el anhídrido llegan por la parte de abajo de la misma.-

14^a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se hace pasar al anhídrido por 10.- una columna de platos donde se efectúa la separación de las fracciones de cabeza y la mezcla de la solución antes citada desembarazada de dichas fracciones con el hidrocarburo según la reivindicación onceava.-

15.- 15^a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las fracciones de cabeza descritas en la reivindicación precedente son condensadas en un condensador relacionado por su parte inferior a la columna de separación igualmente citada en la reivindicación precedente.-

20.- 16^a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque, cuando son tratados anhídridos de diácidos orgánicos que, como el anhídrido maléico, son insolubles en los hidrocarburos, el líquido de arrastre, constituido por un hidrocarburo, es llevado a la columna 25.- en que se efectúa la separación de las fracciones de cabeza y la mezcla anteriormente descrita.-

30.- 17^a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de la solución de anhídrido tratado con el líquido de arrastre (constituido por un hidrocarburo) es rectificado en una columna a platos separándose en dos porciones una de las cuales está constitu-

22808 

da por el aceotropo binario anhídrido-hidrocarburo.-

18.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque, cuando son tratados anhídridos de diácidos orgánicos que, como el anhídrido ftálico, son solubles en los hidrocarburos, el líquido de arrastre (constituído por un hidrocarburo) es llevado a la columna de rectificación antes mencionada.-

19.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el aceotropo binario que, como queda explicado, sale de la columna de rectificación pasa sucesivamente por un condensador, donde se separa en dos capas, después por un decantador a la salida del cual se recoge la capa inferior rica en anhídrido, retornando el líquido de la capa superior a la columna citada.

20.- 20.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el residuo de la destilación de que se ha hecho mérito anteriormente, constituído por un tercer disolvente y el hidrocarburo utilizado, extraído en la parte baja de la columna de rectificación, pasa por una sucesión de calentadores cuya temperatura va creciendo y donde se separa el líquido de arrastre y el tercer disolvente mencionados, saliendo éste del último calentador y siendo reenviado a la primera columna citada donde se efectúa el lavado de los gases por este tercer disolvente.-

21.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la separación del mencionado hidrocarburo de arrastre y del citado tercer disolvente es efectuada en su mayor parte en el primer calentador por destilación directa y esta separación es terminada en los calentadores siguientes por arrastre mediante vapor



228033

de agua.-

22ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vapor de agua mencionado en la reivindicación anterior proviene de un condensador de separación del aceotropo binario de que anteriormente se ha hecho mérito.-

23ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se recogen las últimas impurezas del tercer disolvente antes citado arrastrables por el vapor de agua mediante una desflemación.-

24ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque, al utilizar un hidrocarburo de arrastre no miscible en el tercer disolvente igualmente empleado, son sometidos los mismos, a la acción de un decantador de separación del tercer disolvente citado de dicho hidrocarburo antes de su reenvío a circuito.-

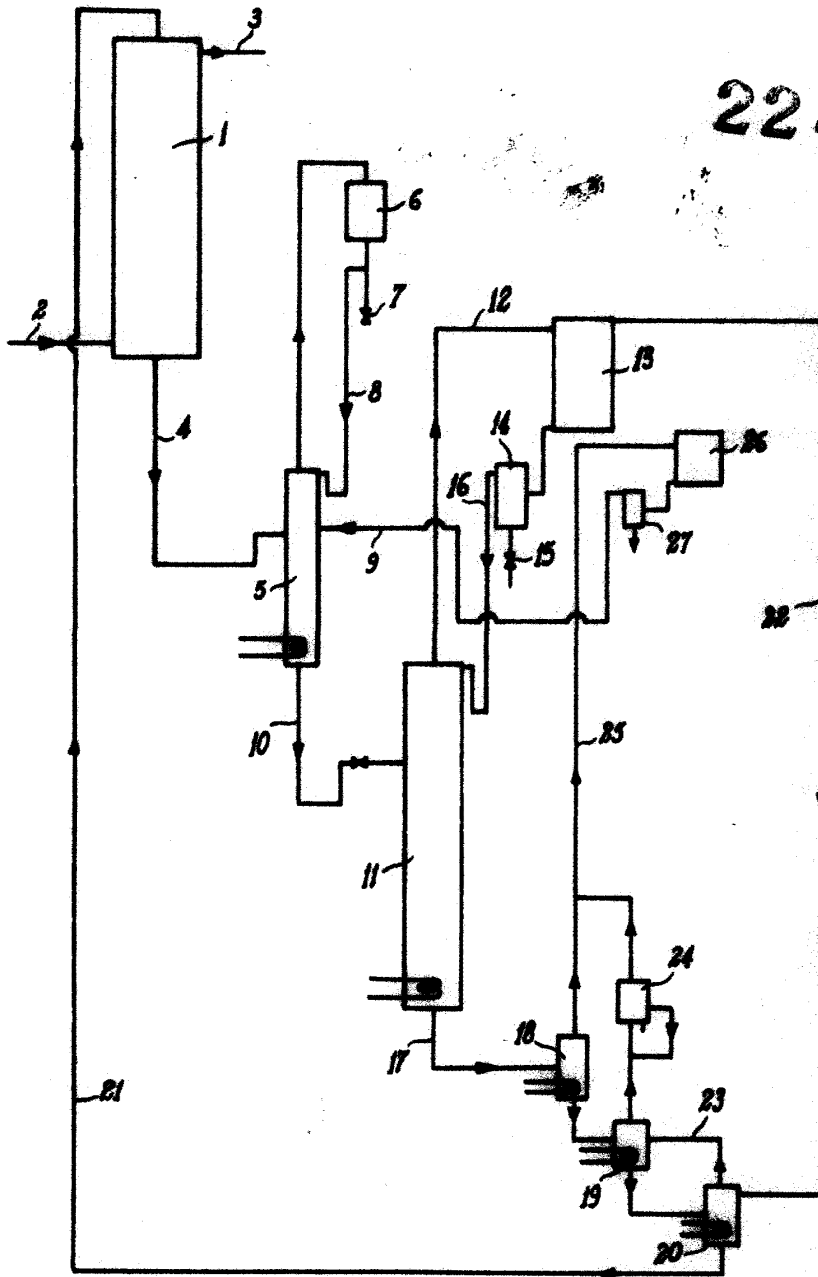
25.- "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION Y LA PURIFICACION DE ANHIDRIDOS DE DIACIDOS ORGANICOS", de acuerdo con lo descrito y reivindicado en la precedente memoria, que consta de 16 páginas escritas a máquina y dibujo adjunto.-

Madrid, 18 de Abril de 1956.-

SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES
DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES
DE SAINT-GOBAIN CHAUNY ET CIREY.



228033



SOCIETE ANONYME DES MANUFACTURES
DES GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES
DE SAINT-GOBAIN CHAUNY ET CIREY,

18 ABR 1956