

347894

P-36.796

A.Nr.5239

15 DIC. 1968

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~XXXXXXXXXXXXXX~~ alemana

con domicilio en Reuterweg 14, Frankfurt (Main), República
Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO DE ACIDO
FALICO PURO" (Clase Internacional C07c).

5.12.1967

- 1 -

**POOR
QUALITY**

13 DIC. 1967



El anhídrido de ácido ftálico es obtenido por oxidación parcial de naftaleno o de orto-xileno en numerosas y diferentes instalaciones a gran escala técnica, y constituye un importante producto para la fabricación de plastificantes, resinas alclídicas, resinas de poliéster, etc...

En la oxidación de naftaleno, orto-xileno y sus mezclas resulta en primer lugar un producto oxidado crudo o bruto, el cual contiene, como subproductos de reacción indeseables, materiales con puntos de ebullición superiores e inferiores al del anhídrido de ácido ftálico, y también materiales o sustancias no volátiles. Para fabricar "AAF" anhídrido de ácido ftálico puro, se deben separar cuidadosamente desde el producto oxidado tanto los subproductos de menor punto de ebullición como los de mayor punto de ebullición y los no volátiles, designados como residuo.

Entre los subproductos de menor punto de ebullición hay que citar sobre todo: anhídrido de ácido maléico, ácido benzoico, aldehído toluílico y ácidos toluílicos. Los subproductos de mayor punto de ebullición son sobre todo los diversos ácidos bencenotricarboxílicos, los derivados de naftoquinona y antraquinona y los ácidos sulfónicos. Además, en la oxidación, según el material de partida y su composición, resultan diferentes cantidades de sustancias no volátiles, desde polímeros de alto peso molecular hasta coque.

Las dificultades del problema de destilación, que parece tan sencillo, se encuentran especialmente en el hecho de que ya las más pequeñas adiciones de las por-

13 DIC



5 ciones de mayor punto de ebullición del producto oxidado en el AAF conducen a malos índices de color (índice de HAZEN, medido según APHA), y que pequeñas adiciones de ácido benzoico son separables sólo con dificultad del AAF. El AAF y el ácido benzoico forman una mezcla no ideal. Con proporciones o relaciones de mezcla en las que un componente predomina ampliamente, las curvas de presión de vapor de ambos materiales se encuentran muy cerca una de otra.

10 Hasta hace pocos años, el tratamiento por destilación del producto bruto de oxidación a partir de nftaleno y orto-xileno se realizaba exclusivamente de forma discontinua a causa de las indicadas dificultades, separándose en una destilación de una o dos etapas las impurezas de bajo punto de ebullición en calidad de fracción de cabezas y la AAF en calidad de fracción principal, y retirándose las impurezas de alto punto de ebullición como producto de colas. La parte predominante de la producción mundial de AAF es obtenida todavía hoy día de esta manera.

20 Se han hecho conocer también procedimientos continuos para el tratamiento por destilación del producto bruto de oxidación especialmente a partir de orto-xileno. En estos procedimientos, siempre de varias etapas, no ha sido posible hasta ahora separar por destilación el AAF desde el residuo, de tal manera que éste pueda ser desechado sin considerables pérdidas que sobrecarguen o perjudiquen a la rentabilidad.

25 Si en la primera etapa de destilación se separan por destilación sólo las porciones de punto de ebullición



ción más bajo que el AAF del producto oxidado empleado, entonces el AAF y las porciones de mayor punto de ebullición, incluido los componentes no volátiles del producto oxidado, pasan a la columna principal.

5 Con un empobrecimiento progresivo o creciente del contenido de la parte inferior o de las colas en AAF, disminuye la presión de vapor de los componentes del producto oxidado de mayor punto de ebullición, de forma que éstos al final no pueden ser mantenidos alejados o separados del producto destilado ni siquiera por elevación creciente del reflujo. Por lo tanto, en este procedimiento continuo se debe contar usualmente con un alto contenido de AAF, mayor que 85% en peso, en el residuo de la destilación. Este residuo es tratado o transformado en una
10 destilación en alambique discontinua, en que el producto destilado rico en AAF es añadido de nuevo al producto oxidado bruto empleado en la primera etapa. La necesidad de una destilación realizada de forma discontinua, conectada a continuación, significa una gran desventaja. Estas instalaciones resultan caras en costes de inversión, y no
15 permiten ningún ahorro esencial de personal de mantenimiento o de trabajo con relación a las instalaciones de funcionamiento discontinuo.
20

25 Las instalaciones de funcionamiento continuo son también muy sensibles con relación a las oscilaciones de la calidad del producto oxidado empleado, y exigen por lo tanto un gran lujo de vigilancia y regulación.

30 Por lo tanto, las instalaciones de funcionamiento continuo para la obtención de AAF puro por destilación pueden ser construídas y hechas funcionar con éxito eco-

13 DIC. 1967



nómico casi solamente con grandes capacidades de trabajo o de producción para la transformación de un producto oxidado fabricado a partir de orto-xileno.

5 En la transformación del producto oxidado a partir de naftaleno queda remanente un residuo cuantitativamente mayor de otra calidad o naturaleza. En este caso, las instalaciones de funcionamiento continuo son todavía más complicadas y por lo tanto todavía más caras en cuanto a las inversiones y el funcionamiento.

10 Se ha encontrado que se puede simplificar esencialmente la obtención de AAF puro a partir de los productos de oxidación del orto-xileno y/o del naftaleno por destilación en varias etapas, y se le puede mejorar considerablemente con relación al rendimiento, si a partir del producto oxidado bruto o crudo se separa por destilación en una
15 destilación discontinua, en primer lugar una fracción de cabezas, que puede ser dividida en varias fracciones, y después de esto se hace pasar por destilación al AAF de forma prácticamente completa a un depósito de almacenamiento, y a partir de éste, se le conduce a una destilación continua,
20 a partir de la cual se obtiene como producto de cabezas AAF purísimo.

La primera destilación discontinua puede realizarse a presión normal o reducida. La segunda etapa de destilación continua se realiza bajo presión reducida.

25 De acuerdo con el modo de trabajo según el invento, el AAF es destilado dos veces. El AAF introducido en la segunda etapa ya está libre de impurezas de menor punto de ebullición, contiene las impurezas de mayor punto de ebullición solamente en una concentración muy
30 pequeña, y está libre de sustancias no volátiles, que pro-



vocan fácilmente taponamientos u obstrucciones en los aparatos. En el funcionamiento práctico es suficiente retirar a intervalos de varios meses, una parte del contenido de la parte inferior de la columna desde la segunda columna de destilación, que es hecha funcionar de forma continua, y mezclarlo con el producto oxidado bruto o crudo empleado en la primera destilación, para impedir un enriquecimiento de impurezas de mayor punto de ebullición en la parte inferior de la destilación continua. A causa del pequeño contenido de impurezas de mayor punto de ebullición y de la ausencia de impurezas no volátiles en el destilado de la primera etapa, no es necesario para la segunda destilación continua ningún alambique de destilación caro o costoso. Aquí es enteramente suficiente un sencillo rehervidor o caldera de intercambio de calor en el fondo de la columna.

En comparación con la forma de trabajo discontinua conocida, el rendimiento horario de producto final -AAF puro- es menor y uniforme, de forma que las subsiguientes instalaciones, por ejemplo, el refrigerante o refrigerador de producto para separar el AAF en forma de escamas, y las instalaciones de envasado o embalaje pueden ser construídas de forma más sencilla y más barata.

En comparación con los procedimientos continuos conocidos, la forma de trabajo de acuerdo con el invento tiene la ventaja de que la primera etapa, que trabaja de modo discontinuo, puede acomodarse rápida y fácilmente a las propiedades del producto oxidado empleado. Por ello, se pueden transformar sin dificultades tanto productos oxidados de naftaleno como también productos de orto-xile



no, e incluso mezclas de ambos. A ésto se añade además el hecho de que en el procedimiento de acuerdo con el invento se mantienen en circulación a través de una o de ambas etapas solamente pequeñas cantidades de AAF.

5 En los dibujos se representa el esquema de flujo u organigrama de una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, a título de ejemplo.

10 La instalación consiste esencialmente en la destilación discontinua en alambique, con el alambique de destilación 1, la columna 2 y el condensador 3, en el recipiente de almacenamiento 4, y en la destilación continua, con la columna 6, el rehervidor 7 y el condensador 8.

15 Con ayuda del eyector 9 se puede realizar la destilación en el alambique bajo presión reducida. El vacío de destilación de la segunda etapa es producido mediante el eyector 10.

20 El alambique de destilación está rodeado con un revestimiento de caldeo 11, en el que se introduce un medio de caldeo por la conexión 12 y a partir del cual es retirado por la conexión 13. En el rehervidor 7 de la segunda destilación se introduce el medio de caldeo por la conexión 14, y es retirado de esta de nuevo por la conexión 15. Ambos dispositivos son calentados convenientemente de forma conocida por medio de un agente de transmisión o portador de calor líquido.

25 El producto oxidado que ha de ser transformado es cargado en el alambique 1 por la conducción de introducción 16 a una temperatura de aproximadamente 150°C, y

13 DIC



es calentado hasta aproximadamente 250°C.

5 Los productos de descomposición que resultan en este caso, entre otros vapor de agua, escapan o se separan por la columna 2 y por el condensador 3, mantenido a aproximadamente 138°C por refrigeración con evaporación, por encima de la parte superior hasta la presión atmosférica, o son succionados mediante el eyector 6.

10 Tan pronto como se ha establecido el equilibrio en la columna 2, se retira por la conducción 17 una fracción de cabezas, que contiene aproximadamente 1 a 4% en peso del contenido del alambique.

15 En la transformación de un producto oxidado de naftaleno, la cantidad de fracción de cabezas es de 2 a 3% en peso. Esta consiste en una mezcla de AAF y anhídrido de ácido maléico, y es añadida a la siguiente carga. En la transformación de productos oxidados de orto-xileno, se retiran convenientemente dos fracciones de cabezas, de las cuales la primera fracción, que es de 0,5 a 1% en peso, es retirada por la conducción 17 y la segunda fracción que ya puede tener un considerable contenido de AAF, es
20 conducida de nuevo al producto oxidado que ha de ser transformado. La conducción de retirada de esta segunda fracción está designada por 19.

25 Después de separar la fracción de cabezas, el AAF es separado por destilación por las conducciones 17, 19, 27 o, a elección, por un pequeño número de platos, a través de la conducción 21, hacia el recipiente de almacenamiento 4 aislado térmicamente. A partir de éste, es conducido por la conducción 22 a circuito del rehervidor de
30 la segunda etapa de destilación 6. En la parte superior



de la columna 6, el AAF puro es condensado o precipitado en forma líquida en el condensador 8, constituido como refrigerador de evaporación, y es retirado del plato colector 23 por la conducción 24 hacia un colector de cabezas.

5 A partir del alambique de destilación se retira el residuo de mayor punto de ebullición que el AAF por la conducción 25, después de destilar una carga o varias cargas. En la transformación o tratamiento de un producto oxidado de orto-xileno, el residuo de destilación, que es
10 de 0,5 a 1% en peso del material de partida, es tan pequeño, que se pueden destilar varias cargas antes de que se retire el residuo. En la transformación o tratamiento de producto oxidado de naftaleno, que contiene aproximadamente 4% en peso de residuo, se realiza un vaciado o descarga del producto de colas después de cada carga.
15

El AAF que ha pasado por destilación al depósito 4 por la conducción 21 o 27 ya es tan puro, que es muy pequeña la formación de residuos en la parte inferior de la columna 6 que trabaja de forma continua. Aquí, es suficiente retirar después de algunos meses una parte del
20 contenido de la parte inferior por la conducción 26, y conducirla de nuevo al producto oxidado bruto o crudo.

Para la explicación más detallada del invento pueden servir los subsiguientes ejemplos.

25 Ejemplo 1. - 10.000 Kg de producto oxidado crudo a partir de orto-xileno son bombeados al alambique de destilación (1), y son calentados desde 150°C hasta 250°C. Durante el período de calentamiento, se descomponen pequeñas porciones de ácido ftálico a la forma de anhídrido de
30 ácido ftálico y agua. El agua se separa por la columna (2)



13 D

y el condensador (3) a través de la parte superior de la columna. Con reflujo total y estando cerrada la válvula 20, se establece el equilibrio en la columna de destilación. Inmediatamente después se retira por la conducción 17, estando abierta la válvula 20, la primera fracción de cabezas, con una alta proporción de reflujo de 30 a 40, en una cantidad de 100 kg., y es desechada. Por la conducción 19 se separa seguidamente por destilación, con una proporción de reflujo más baja de 10 a 12, una cantidad de 250 kg. y es devuelta al producto oxidado crudo o bruto. Después de cerrar la válvula 20 y de abrir la válvula 18 en la conducción 21, pasa el AAF por destilación con una proporción de reflujo de sólo 0,1 a 0,3 al depósito intermedio 4. El residuo remanente en el alambique 1, que es de 70 Kg, es retirado por la conducción 25 y es desechado.

Por la conducción 22, el destilado es succionado desde el depósito 4, por la presión reducida que reina en la columna 6, hacia el rehervidor 7, y es evaporado. En la columna 6 tiene lugar una nueva rectificación del AAF a 203°C y una presión de 100 Torr. en la parte superior de la columna. Después de la condensación en el refrigerador 8, se retira el producto puro desde el plato colector 23 por la conducción 24. La proporción de reflujo en la columna 6 es de 0,2 a 0,5. A partir de los 10.000 Kg empleados de producto oxidado se obtienen 9.730 Kg de AAF purísimo con un índice de Hazen de 5 a 10. La pérdida de AAF en los 70 Kg de residuos del alambique es solamente de 20 Kg.

La presión reducida es producida por el eyec-

5.12.1967

13 DIC.



5 tor 10. La refrigeración de los condensadores 3 y 8 se verifica mediante agua de alimentación que se evapora, a aproximadamente 130°C. El caldeo del alambique 1 y del rehervidor 15 se verifica mediante un aceite de transmisión de calor.

10 Ejemplo 2. - 10.000 Kg de producto oxidado a partir de naftaleno son transformados en la misma instalación o disposición. En el alambique 1 se verifica el calentamiento hasta el punto de ebullición de 285°C. Después de una destilación de 30 minutos bajo reflujo total, se retiran por la conducción 17 200 Kg de una fracción de cabezas que contiene anhídrido de ácido maléico, que es devuelta al depósito de producto oxidado crudo.

15 Después de cerrar la válvula 20, se disminuye lentamente la presión con el eyector 9, y se separa por destilación el AAF por la conducción 21 hacia el depósito 4. Para ello se disminuye la presión hasta 250 Torr.

20 Desde el recipiente 4, el destilado es conducido, de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, a la destilación continua de AAF puro en la columna 6, a partir de la cual pasa por destilación AAF purísimo a 203°C y una presión de 100 Torr. en la parte superior de la columna. La cantidad de AAF purísimo es de 9300 Kg. El índice de Hazen es de 5 a 10. Por la conducción 25 se retiran del alambique 1 400 Kg de residuos de destilación.

25 De manera similar, se pueden transformar en AAF puro mezclas de productos oxidados brutos o crudos de naftaleno y orto-xileno. Para ello las condiciones de destilación, en lo que se refiere a presión y temperatura para la segunda etapa continua, permanecen iguales a las que se indican en los precedentes ejemplos. La acomodación



a las propiedades especiales de la mezcla de partida se realiza sólo en la primera etapa discontinua.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana con fecha 7 de Julio de 1967, bajo el Nº M 74.673 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la obtención de anhídrido de ácido ftálico puro a partir del producto de oxidación de orto-xileno y/o naftaleno en una destilación de dos etapas, caracterizado porque en la primera etapa los componentes de bajo punto de ebullición y el anhídrido de ácido ftálico son separados sucesivamente de forma discontinua como fracciones separadas de los componentes de mayor punto de ebullición y del residuo, y el anhídrido de ácido ftálico es destilado en la segunda etapa de la destilación de forma continua bajo presión reducida.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa de la destilación

10.12.1967



30 EN

se lleva a cabo bajo la presión atmosférica o bajo presión reducida.

3.-Procedimiento para la obtención de anhídrido de ácido ftálico puro.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

30 EN 1969

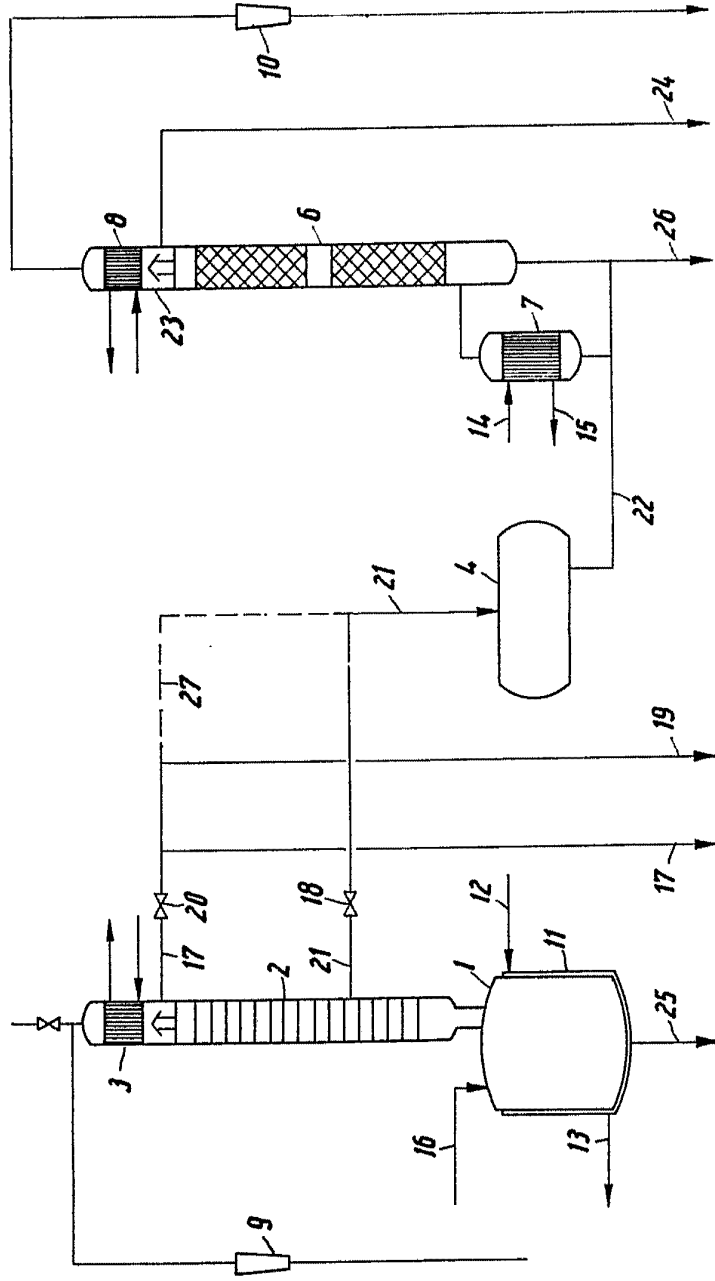
P.A.

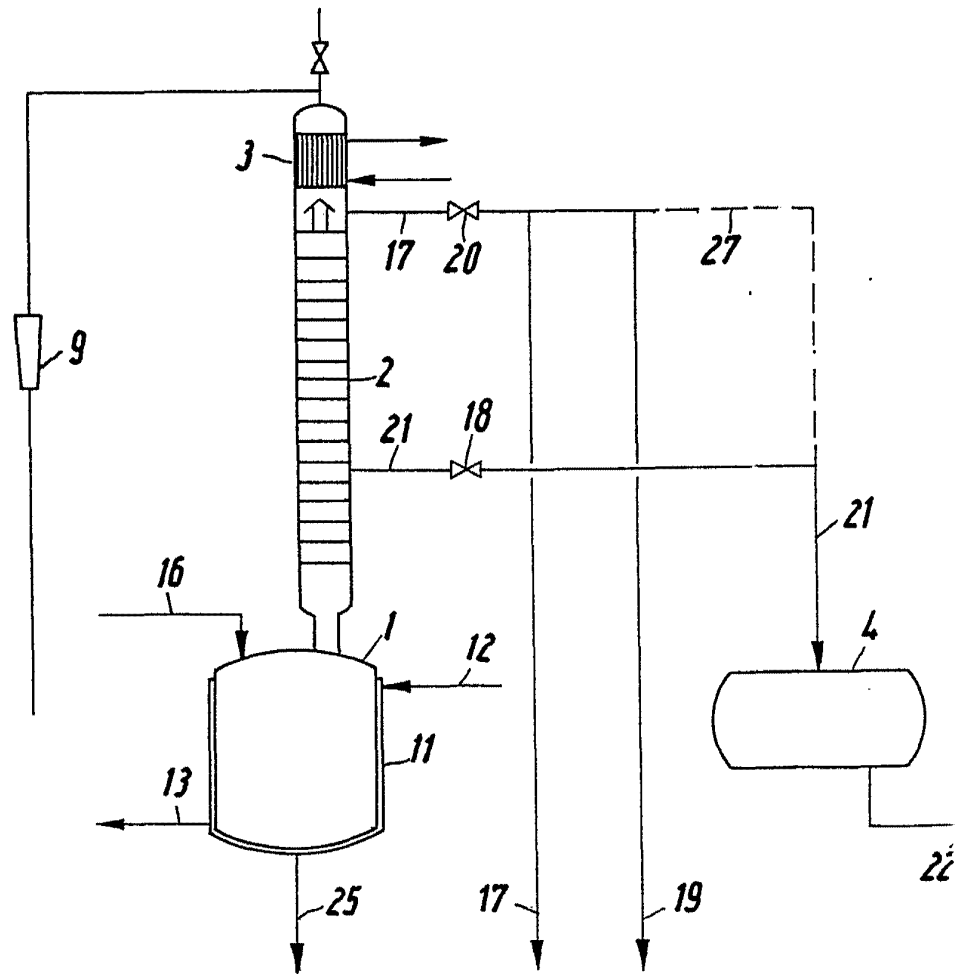
Alberca y Es. Elizabet
P. A.

MJ/.

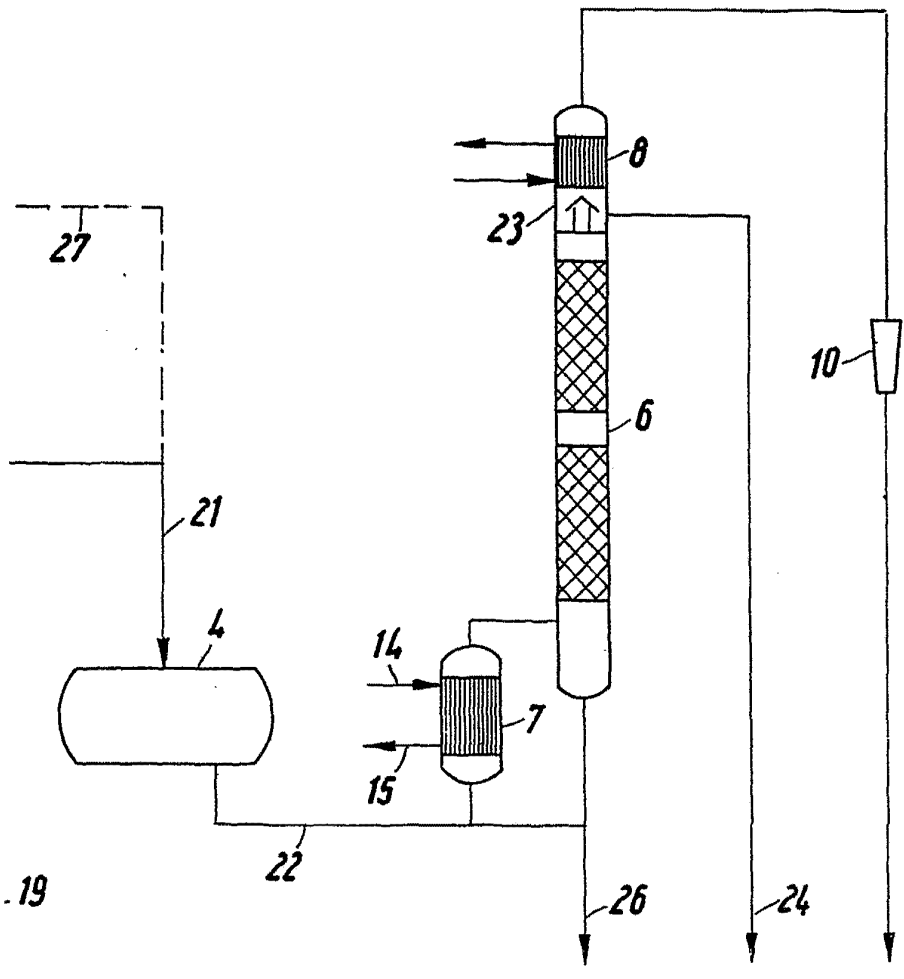


Arda





13



W. A. ...