
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102810**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het dehydrateren van maleinezuur tot maleinezuuranhydride en de hierbij toe te passen inrichting.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07D 307/60, C07B 5/00, B01D 1/22.
- ⑦1 Aanvrager: Société Chimique des Charbonnages te Parijs.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8102810.
- ②2 Ingediend 11 juni 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 13 juni 1980.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8013117 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 4 januari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het dehydrateren van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride en de hierbij toe te passen inrichting.

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het continu dehydrateren van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride door een eerste concentratietrap van een waterige oplossing van maleïnezuur en een tweede trap voor de dehydratatie van geconcentreerd maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride, waarbij het geconcentreerde zuur dat is onderworpen aan de
10 dehydratatiebewerking wordt toegevoerd aan maleïnezuuranhydride. De uitvinding heeft verder betrekking op een inrichting voor het uitvoeren van een dergelijke werkwijze, welke inrichting bestaat uit ten minste twee dunne laagverdampers die in serie zijn geplaatst.

De synthese van maleïnezuur door oxydatie van benzeen of kool-
15 waterstoffen met 4 koolstofatomen zoals butaan, buteen, butadien of kraakprodukten met 4 koolstofatomen verkregen door het kraken van toegevoerde koolwaterstofdampen, leidt tot een produkt met onzuiverheden, die noodzakelijkerwijs moeten worden verwijderd. Een van de bekendste zuiveringsprocédés bestaat uit het wassen van het geoxydeerde produkt met
20 water voor het ten minste gedeeltelijk omzetten tot maleïnezuur waarna de verkregen oplossing wordt gedehydrateerd tot maleïnezuuranhydride.

Zo beschrijft het Franse octrooischrift 2.062.821 de dehydratatie van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride in twee trappen waarbij een deel wordt geconcentreerd tot een oplossing van maleïnezuur met een
25 concentratie van 30 tot 50 gew.% tot meer dan 90% in ten minste één dunne laag verdamper en anderzijds wordt de geconcentreerde oplossing van maleïnezuur gedehydrateerd tot maleïnezuuranhydride door het gelijktijdig verwijderen van de aanwezige onzuiverheden, met name het verwijderen van fumaarzuur.

30 In de Franse octrooischriften 1.524.319 en 2.242.388 wordt gebruik gemaakt van dunne laag verdampers die in tegenstroom werken. In feite worden deze gevoed door de zijwand en de twee afvoerleidingen zijn enerzijds aangebracht in het bovenste gedeelte en anderzijds in het onderste gedeelte.

35 De toepassing van dunne laag verdampers die werken op het tegenstroomprincipe brengen problemen met zich mee die van complexe mechanische aard zijn. De aanwezigheid van een rotor die in beweging is veroorzaakt ontijdige trillingen, bewerkstelligt een extra energiever-

81 02 810

bruik, maakt het gebruik noodzakelijk van smeerolie en koelvloeistof bij de overgangen. Ten slotte zal een eenvoudige hapering van de motor of een het vastlopen van de rotor leiden tot een stilstand van de hele installatie. Door de noodzakelijke mechanische problematiek zijn dergelijke inrichtingen beperkt tot het verdampen aan het oppervlak en tot beperkte warmte-uitwisselcoëfficiënten en daardoor is de produktiecapaciteit van deze apparatuur beperkt.

Anderzijds is in het Britse octrooischrift 737.391 een werkwijze beschreven voor de concentratie of indamping en de dehydratering van een oplossing van maleïnezuur in een batterij van drie buisvormige horizontale verdamperen die met gelijk gerichte stroming werken en in serie zijn geplaatst. In het artikel "Evaporation" van Chemical Engineering, band 60, april 1953, bladzijden 227-230 zijn filmvormige verdamperen beschreven die met gelijk gerichte stroming werken en bestaan uit lange vertikale buizen.

De werkwijze volgens de uitvinding is gebaseerd op het feit dat bij de omzetting van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride een concentratietrap wordt uitgevoerd en een dehydratieringstrap, waarbij het de voorkeur verdient om statische buisvormige verdamperen toe te passen waarin een dunne laag ontstaat waarbij de stromen in gelijke richting plaatshebben, de vloeistoffase wordt opgenomen op de wand van de verdampers en de gasvormige fase axiaal wordt geconcentreerd.

Zodoende is een eerste doelstelling volgens de uitvinding een continue werkwijze voor het dehydrateren van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride, bestaande uit een eerste concentratietrap van een waterige oplossing van maleïnezuur en een tweede dehydratieringstrap waarbij het geconcentreerde maleïnezuur wordt gedehydrateerd tot maleïnezuuranhydride, het geconcentreerde zuur verkregen in de tweede trap wordt toegevoerd aan maleïnezuuranhydride, hierdoor gekenmerkt dat de verdamping plaatsheeft in een dunne laag die wordt bewerkstelligd met gelijk gerichte stromen vloeistof-damp in ten minste één buisvormige statische verdampers.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt het geconcentreerde zuur, toegevoerd aan de tweede trap, bij voorkeur toegevoegd in een hoeveelheid van 15 tot 35 gewichtsdelen maleïnezuuranhydride op 10 gewichtsdelen geconcentreerd zuur.

De concentratie van de waterige oplossing van maleïnezuur kan voordat de eerste concentratiebewerking wordt uitgevoerd van diverse waarden zijn. Bij voorkeur is deze concentratie gelegen bij de verzadigings-

8102810

concentratie bij de temperatuur waarbij de oplossing wordt bewaard. Zo-
doende verdient het de voorkeur om oplossingen te gebruiken van 30-50
gew.% maleïnezuur, gehouden bij een temperatuur gelegen tussen 15 en
40 °C.

- 5 Deze oplossing wordt in een eerste trap geconcentreerd door ver-
dampen in een statische buisvormige verdamper met een dunne laag en waar-
bij de stromen gelijk gericht worden doorgevoerd, bij voorkeur in een
meervoudige buis, bij een temperatuur tussen 120 en 140 °C; bij voorkeur
10 onder verlaagde druk van een waarde tussen 200 en 500 mm kwik, bij een
verblijftijd tussen 1 en 60 seconden, welke omstandigheden zodanig zijn
dat de geconcentreerde verkregen oplossing in de scheider, die verbonden
is met de verdamper, een maleïnezuurconcentratie heeft tussen 85 en 95%.
Hierbij heeft men gevonden dat een concentratie boven 95% gepaard gaat
met de vorming van niet verwaarloosbare hoeveelheden fumaarzuur.
- 15 De geconcentreerde oplossing verkregen uit de verdamper waarbij
de indamping wordt bewerkstelligd, wordt zodoende verzameld in een
scheider waarvan de waterdamp wordt afgevoerd via het bovenste uiteinde.
Een waskolom maakt het mogelijk om een verdunde oplossing te verzamelen
met kleine hoeveelheden meegevoerd maleïnezuur in de waterdamp.
- 20 De geconcentreerde oplossing van het verzamelde maleïnezuur
onder in de scheider wordt vervolgens onderworpen aan de dehydratering,
eveneens bewerkstelligd met een gelijk gerichte stroom van vloeistof en
damp bij een temperatuur tussen 140 en 160 °C onder een verlaagde druk
van 150-250 mm kwik en met een verblijftijd van 1-60 seconden.
- 25 Het produkt dat is verkregen na de dehydratering wordt vervolgens
in een kookinstallatie verzameld. In deze kookinstallatie wordt het
produkt gehouden op een temperatuur tussen 140 en 160 °C. Een kleine hoe-
veelheid wordt afgescheiden als nevenprodukt, het anhydride en water dat
is gevormd bij de dehydratering wordt afgedestilleerd uit het bovenste
30 gedeelte. Deze dampen worden eventueel verder verwarmd tot 160-170 °C
en worden gecondenseerd in een eerste koeler waar het maleïnezuuranhydri-
de-produkt wordt verzameld. De dampen die worden verkregen uit deze koe-
ler worden vervolgens geleid in ten minste een tweede koeler waar de dam-
pen condensereren waardoor ruw anhydride wordt verkregen dat wordt ge-
35 recirculeerd met het geconcentreerde zuur naar de dehydrateringsbewerking.
De gasvormige fase die wordt afgevoerd uit deze laatste koeler wordt ge-
wassen, het wasprodukt wordt op zijn beurt verzameld in een waskolom die
is verbonden met de scheider.

8102810

Zodoende wordt gerecycleerd anhydride verkregen van 15 tot 35 gewichts-
delen op 10 gewichtsdelen zuur waarbij men vrijwillig de omstandigheden
regelt voor de eerste koeler waarbij tot 10 delen maleïnezuurprodukt
worden verkregen op 3-33 delen ruw gerecycleerd anhydride. Met dezelfde
5 doelstelling zou men een mengsel kunnen toevoegen dat is onderworpen aan
de dehydratering met een te kort aan anhydride dat is opgeslagen, waarbij
de partiële codensatie van het oxydatieprodukt wordt verkregen in een
hoeveelheid die varieert tot één gewichtsdeel op één gewichtsdeel anhy-
drideprodukt.

10 De voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding ten opzichte
van de eerder toegepaste procédés waarbij een tegenstroom wordt toege-
past en met name ten opzichte van een procédé waarbij dynamische verdam-
pers worden toegepast met een centrale rotor zijn talrijk. Enerzijds is
dit het eenvoudige mechanisme van de verdamper met gelijk gerichte stromen
15 welke verdamper statisch is waardoor de ontijdige vibraties worden voor-
komen, het extra verbruik aan energie, het gebruik van smeerolie en koel-
vloeistof evenals het risico dat de motor onklaar wordt of de rotor vast-
loopt, hetgeen leidt tot het uitvallen van de gehele installatie. Boven-
dien wordt een lagere meevoering van maleïnezuur bewerkstelligd bij het
20 uiteinde van de kookinstallatie die is verbonden met de dehydraterings-
verdampers, hoewel het gebruik van een verdamper met tegengesteld gerichte
stromen de meevoering van niet-gedehydrateerd maleïnezuur bevordert. Bo-
vendien is het uitwisselingsoppervlak, dat noodzakelijk is onder analo-
ge bewerkingsomstandigheden voor een statische verdamper met gelijk ge-
25 richte stromen, 30% lager ten opzichte van een verdamper met tegengesteld
gerichte dynamische stromen. Anderzijds is de volumetrische omvang per
meter bevochtigde omtrek ongeveer het dubbele voor een verdamper met
gelijk gerichte stromen. Ten slotte is de capaciteit van een dergelijke
verdampers 1,3-1,4 keer groter dan van een dynamische verdampers met tegen-
30 gesteld gerichte stromen.

Het gebruik van statische buisvormige verdampers met gelijk ge-
richte stromen leidt zodoende tot een beter gebruik van de warmtestroming.

Bovendien is het uitwisselingsoppervlak van een dynamische ver-
damper met tegengesteld gerichte stromen door de konstruktie beperkt en
35 in de praktijk vindt men geen apparatuur dan apparaten met bepaalde af-
metingen waarbij de doorvoer van de een tot de ander discontinu is. Hier-
entegen is bij een statische verdampers met gelijk gerichte stromen elke
dimensie gewenst en te realiseren en met het oog op de gewenste capaciteit

81 02 810

voor de installatie kan men exact de afmetingen voor dergelijke verdampers berekenen. Met het oog op het aantal, de lengte en de diameter van de buizen kan men eveneens berekenen de belangrijkste afmetingen van de apparatuur die eveneens wordt gebruikt in dergelijke installaties
5 met een sterk verhoogde capaciteit.

De installaties die zijn gebaseerd op dergelijke verdampers zijn veel minder kostbaar dan gebaseerd op de dynamische verdampers met een tegengesteld gerichte stroom. Het economische rendement dat wordt verkregen met de verdampers zelf, de noodzakelijke opzet om ze te plaatsen
10 en het onderhoud hiervan zijn eveneens voordeliger.

Een tweede doelstelling volgens de uitvinding betreft de installatie om de werkwijze volgens de uitvinding uit te voeren. Deze installatie bestaat uit ten minste twee verdampers met een dunne laag, die in serie zijn geplaatst en die worden gekenmerkt door:

15 een eerste dunne laag verdamper van een statisch buisvormig type en een toevoerleiding in het bovenste deel en een afvoerleiding in het onderste deel,

een scheider waarbij door de zijwand een afvoerleiding van de eerste verdamper is aangebracht en een eerste afvoerleiding in het bovenste deel en een tweede afvoerleiding in het onderste deel,
20

de tweede dunne laag verdamper is van het buisvormige statische type en is verbonden met de tweede afvoerleiding van de scheider en omvat een afvoerleiding in het onderste deel.

Volgens een variant hierop wordt een installatie verkregen bestaande uit:
25

een kookinstallatie die is verbonden met het onderste gedeelte van de tweede verdamper en een eerste afvoerleiding omvat aan het onderste gedeelte en een tweede afvoerleiding in het bovenste gedeelte,

ten minste twee koelers die in serie zijn geschakeld en elk een afvoerleiding omvatten voor de condensaten, welke koelers zijn verbonden
30 enerzijds met de tweede afvoerleiding van de kookinstallatie en anderzijds met een waskolom,

een recycleerleiding die de afvoerleiding van de condensaten van de tweede koeler verlengt tot de tweede afvoerleiding van de scheider.

35 In deze variant kan de kookinstallatie zijn verbonden met de tweede verdamper door een leiding of hiermee een enkelvoudig apparaat vormen.

De bijgevoegde tekening geeft schematisch een uitvoeringsvorm

81 02 810

weer van een installatie volgens de uitvinding. Een eerste statische buisvormige verdamper 1 omvat enerzijds een toevoerleiding 2 in het bovenste gedeelte, die zelf is verbonden met een niet weergegeven houder, die een oplossing bevat van maleïnezuur die moet worden geconcentreerd en gedehydrateerd en anderzijds is deze verdamper voorzien van een af-
5 voerleiding 3 bij het onderste gedeelte. Een scheider 4 is met de zijwand verbonden met leiding 3 en omvat een afvoerleiding 5 voor dampen bij het bovenste gedeelte en een afvoerleiding 6 voor vloeistof in het onderste gedeelte. Een tweede statische buisvormige verdamper 7 omvat
10 bij het bovenste gedeelte een toevoerleiding 8 die is verbonden met leiding 6 en tevens is verbonden met kookinstallatie 9 die op zijn beurt een afvoerleiding 10 omvat in het bovenste gedeelte en anderzijds een afvoerleiding 11 in het onderste gedeelte. Twee koelers 12 en 13 zijn in serie geplaatst en enerzijds verbonden met kookinstallatie 9 via leiding
15 10 en anderzijds met een waskolom 14 via leiding 15. Elke koeler omvat een afvoerleiding voor de condensaten aangegeven met 16 en 17. Een waskolom 18 is verbonden met scheider 4 via leiding 5. De leidingen 19 en 20 zijn respectievelijk verbonden met de wassers 14 en 18 en worden gebruikt om de apparatuur onder verlaagde druk te brengen. In leiding 17 is een
20 verwarmers 22 aangebracht en verbonden met leiding 21, die is verbonden met een houder voor maleïnezuuranhydride. Een verwarmers 23 die gestippeld is weergegeven kan worden ingeschakeld in leiding 10.

Elke buisvormige verdamper of wanneer een multi-buisvormige verdamper is gebruikt wordt elke buis van elke verdamper bij voorkeur voorzien van een verdeelorgaan voor de vloeistof waardoor een juiste bevochtiging wordt verzekerd van de inwendige wand van de buis. Bij voorkeur is dit verdeelorgaan samengesteld uit een metallische cilinder die is aangebracht op het bovenste deel van de buis en hierop wordt gehandhaafd en waarvan de diameter lager is dan de inwendige diameter van de buis en
30 die aan de buitenkant is voorzien van één of meer schroeflijnvormige schroefgangen. De apparatuur volgens de uitvinding omvat bovendien leidingen voor het toevoeren van hulpstoffen zoals water, damp, thermische vloeistof, welke leidingen in de tekening niet zijn weergegeven.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van het volgende
35 voorbeeld.

-VOORBEELD-

81 02 810

Voorbeeld

De continue dehydratering van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride werd bewerkstelligd in apparatuur zoals weergegeven in de tekening. De twee verdampers omvatten elk drie buizen, waarbij het totale
5 uitwisselingsoppervlak van elke verdamper $1,6 \text{ m}^2$ was.

Een 43 gew. %-ige oplossing van maleïnezuur werd gehouden op een temperatuur van 60°C en toegevoerd via leiding 2 aan de verdamper-indamper 1. De oplossing werd verwarmd tot een temperatuur van 120°C en
gebracht onder een druk van 400 mm kwik en toegevoerd in een hoeveel-
10 heid van 324,6 kg/uur.

Het produkt dat werd verkregen uit de verdamper werd via leiding 3 afgevoerd naar de scheider 4. Het geconcentreerde maleïnezuur (90 gew. %) werd afgevoerd via leiding 6. Het werd vervolgens toegevoegd aan 250,4 kg/uur van een mengsel bestaande uit maleïnezuuranhydride met
15 94,4% anhydride verkregen uit koeler 13 via leiding 17 en van 111,8 kg/uur maleïnezuuranhydride met een zuiverheid van 97,8% toegevoerd uit een voorraadvat via leiding 21.

Het aldus verkregen produkt was samengesteld uit 71,4 gew. % maleïnezuuranhydride, 25,9 gew. % maleïnezuur en 2,7 gew. % water en werd
20 toegevoerd via leiding 8 aan de verdamper-dehydratatieinrichting 7 en gebracht op een temperatuur van 145°C onder een verlaagde druk van 200 mm kwik.

Na de hydratatie in verdamper 7 werd het produkt verzameld in kookinstallatie 9 waar het werd gebracht op een temperatuur van 150°C .
25 Het residu werd afgevoerd via leiding 11 in een hoeveelheid van 10,7 kg/uur en de damp van het anhydride en het zuur werden afgevoerd via leiding 10. In de eerste koeler 12 werd het maleïnezuuranhydride verzameld in een hoeveelheid van 196,7 kg/uur. Dit anhydride bevatte 1 gew. % maleïnezuur. De hoeveelheid water en fumaarzuur was nul.

30 Uit het bovenstaande blijkt dat een werkwijze is verkregen waarbij in een eerste trap de concentratie wordt bewerkstelligd van een waterige oplossing van maleïnezuur en in een tweede trap de dehydratering van geconcentreerd maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride, waarbij het geconcentreerde zuur dat in deze trap wordt toegevoerd voor de dehydratering is gemengd met maleïnezuuranhydride, waarbij de twee trappen
35 worden uitgevoerd door verdampen in een dunne laag in gelijk gerichte stromen van vloeistof en damp in ten minste één statische buisvormige verdamper. Met name wordt deze werkwijze toegepast voor het zuiveren van maleïnezuuranhydride.

8102810

-CONCLUSIES-

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het continu dehydrateren van maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride door een eerste concentratietrap van een waterige
5 oplossing van maleïnezuur en een tweede trap voor de dehydratatie van geconcentreerd maleïnezuur tot maleïnezuuranhydride waarbij het geconcentreerde zuur dat is onderworpen aan de dehydratatiebewerking wordt toegevoegd aan maleïnezuuranhydride, met het kenmerk, dat de verdamping plaatsheeft in een dunne laag die wordt bewerkstelligd met gelijk gerichte
10 stromen vloeistof-damp in ten minste één buisvormige statische verdamper.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het geconcentreerde zuur dat wordt toegevoerd aan de tweede trap is gemengd met 15-35 gewichtsdelen maleïnezuuranhydride op 10 gewichtsdelen geconcentreerd zuur.

15 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het produkt dat is verkregen uit de dehydrateringsbewerking wordt verzameld in een kookinstallatie die samenwerkt met de verdamper voor het uitvoeren van de dehydratering.

20 4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de waterige oplossing van maleïnezuur wordt ingedampt in de eerste trap voor het bewerkstelligen van de concentratie tot een gehalte aan maleïnezuur gelegen tussen 85 en 95 gew.%.

25 5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de indamping van de oplossing van het maleïnezuur wordt bewerkstelligd bij een temperatuur tussen 120 en 140 °C onder een druk van 200-500 mm kwik en met een verblijftijd tussen 1 en 60 seconden.

30 6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de dehydratering van het geconcentreerde maleïnezuur wordt bewerkstelligd bij een temperatuur tussen 140 en 160 °C onder een druk van 150-250 mm kwik en bij een verblijftijd van 1-60 seconden.

7. Inrichting voor het uitvoeren van de werkwijze volgens conclusie 1, bestaande uit ten minste twee verdampers met een dunne laag, die in serie zijn geschakeld, met het kenmerk, dat de eerste dunne laag verdamper een statische buisvormige verdamper is die een toevoerleiding heeft in bovenste deel en een afvoerleiding in het onderste deel,
35 een scheider waarbij door de zijwand een afvoerleiding van de eerste verdamper is aangebracht en een eerste afvoerleiding omvat in het

bovenste deel en een tweede afvoerleiding in het onderste deel,

de tweede dunne laag verdamper is van het buisvormige statische type en is verbonden met de tweede afvoerleiding van de scheider en omvat een afvoerleiding in het onderste deel.

- 5 8. Inrichting volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat een kookinstallatie is verbonden met het onderste deel van de tweede verdamper en een eerste afvoerleiding omvat in het onderste deel en een tweede afvoerleiding in het bovenste deel,

- 10 ten minste 2 koelers die in serie zijn aangebracht en een afvoerleiding voor condensaten omvatten die zijn verbonden met een deel van de tweede afvoerleiding van de kookinstallatie en anderzijds met een waskolom,

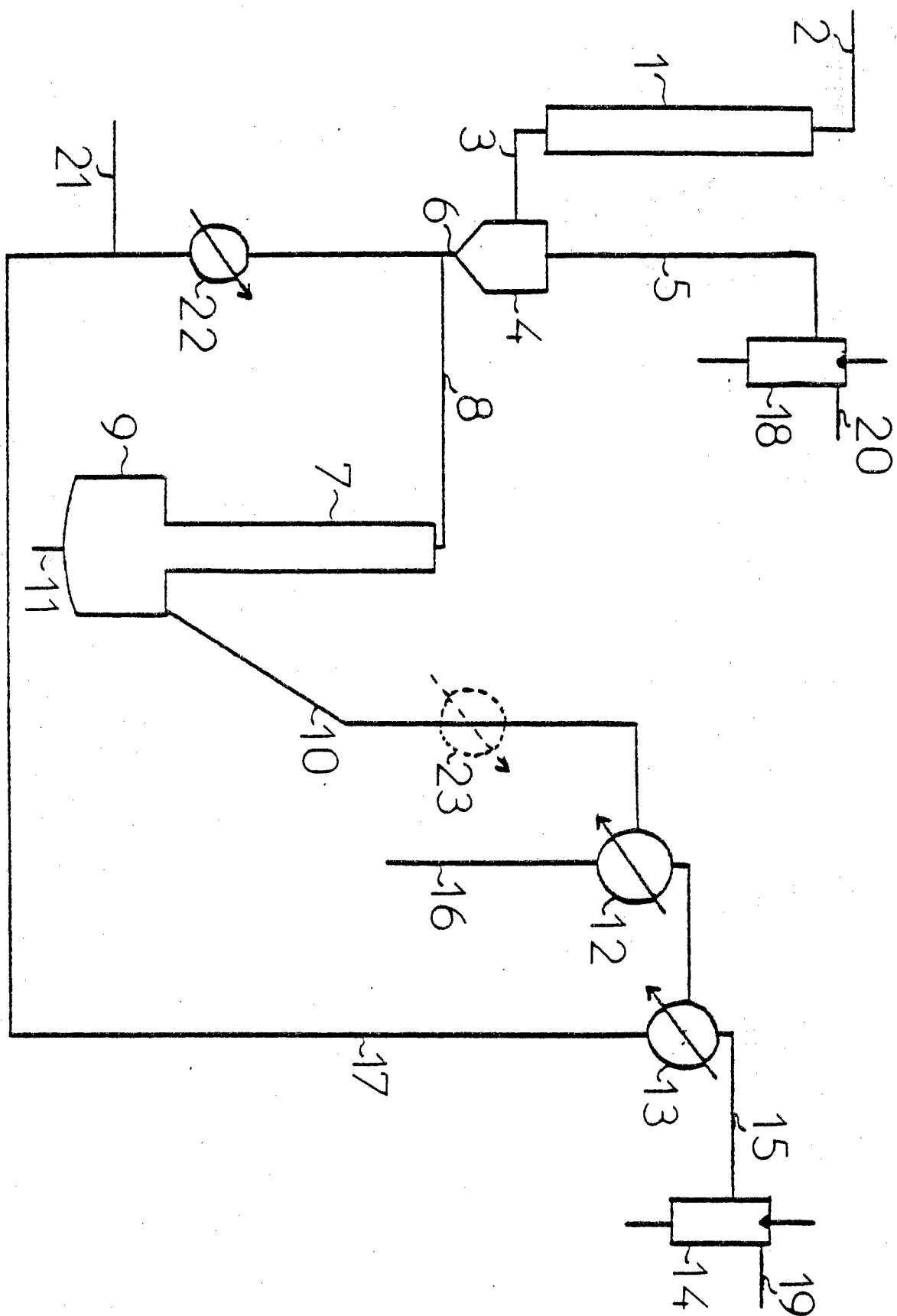
een recycleerleiding die de afvoerleiding van de condensaten van de tweede koeler verbindt met de tweede afvoerleiding van de scheider.

- 15 9. Inrichting volgens conclusies 7 en 8, met het kenmerk, dat de eerste en/of de tweede statische buisvormige verdamper meerdere buizen omvat.

- 20 10. Inrichting volgens conclusies 7-9, met het kenmerk, dat elke buis van elke verdamper is voorzien in het bovenste gedeelte van een verdelingsorgaan voor de vloeistof bestaande uit een metallische cilinder die is aangebracht in het bovenste gedeelte van de buis en daar wordt gehandhaafd en waarvan de diameter kleiner is dan de inwendige diameter van de buis en is voorzien aan de buitenkant van één of meer schroefvormige schroefgangen.

Eindhoven, juni 1981

81 02 810



8102810