

Opis wydany drukiem dnia 18 grudnia 1963 r.



U. Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47781

Kl. 12 o, 11
Kl. internat. C 07 c

Scientific Design Company, Inc.

Nowy Jork, Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób odzyskiwania bezwodnika maleinowego z gorącej gazowej mieszaniny produktów reakcji utleniania benzenu

Patent trwa od dnia 18 lipca 1961 r.

Pierwszeństwo: 21 lipca 1960 r. (Stany Zjednoczone Ameryki),

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania bezwodnika maleinowego, z gorącej gazowej mieszaniny otrzymanej po katalitycznym utlenianiu węglowodoru, przez oziębianie tej mieszaniny w granicach od temperatury krzepnięcia bezwodnika maleinowego do około 62°C, usunięcie skondensowanego bezwodnika maleinowego oraz regulowanie warunków temperaturowych tak, żeby zawartość kwasu maleinowego w osadzie utworzonym na obszarze wymiennika ciepła wynosiła do 40%.

Bezwodnik maleinowy można wytwarzać przez katalityczne częściowe utlenienie benzenu lub podobnego węglowodoru w obecności katalizatora np. wanadowego ewentualnie umieszczonego na nośniku.

Gorącą gazową mieszaninę reakcyjną można oziębiać do częściowego skondensowania pewnej ilości bezwodnika maleinowego, a pozostałość można absorbować wodą, w celu przepro-

wadzenia w kwas maleinowy. Ten ostatni przekształca się w bezwodnik maleinowy przez odwodnienie, np. przez destylację w obecności azeotropującego czynnika, takiego jak np. ksylen. Przy częściowej kondensacji bezwodnika maleinowego mogą tworzyć się ciała stałe w stosunkowo niedostępnych miejscach urządzenia np. w rurach kondensacyjnych wymiennika ciepła przez co następuje zmniejszenie szybkości procesu, związane ze spadkiem ciśnienia w rurach oraz powstaje ryzyko związane z zjawiskiem zatykania rur. Trudność polega na osiągnięciu maksymalnej kondensacji bezwodnika maleinowego przy jednoczesnym utrzymaniu normalnego długookresowego działania urządzenia kondensacyjnego.

Wynalazek rozwiązuje ten problem. W tym celu: gorącą gazową mieszaninę po reakcji utlenienia oziębia się do temperatury 51,5–62°C, wskutek czego zasadniczą część bezwodnika ma-

leinowego kondensuje się. Ciekły bezwodnik maleinowy usuwa się, a w elementach rurowych wymiennika ciepła tworzą się niewielkie ilości osadu, w którym zawartość kwasu maleinowego nie jest wyższa od 40%.

W stosowanej do kondensacji mieszaninie gazowej, otrzymanej po utlenianiu benzenu, zawartość bezwodnika maleinowego wynosi 0,4—1,1%.

Korzystny zakres temperatury, do której oziębia się mieszaninę gazową wynosi 51,5 — 54,5°C.

Wynalazek wyjaśniają bliżej następujące przykłady typowych sposobów w których części i procenty są wagowe, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę benzenu i powietrza, zawierającą 1,21% molowych benzenu prowadzi się od góry w kierunku ku dołowi przez rurowy reaktor z szybkością objętościową 2500/godzinę (objętość wprowadzanego gazu na objętość katalizatora na godzinę), w temperaturze 365°C, stosując modyfikowany katalizator wanadowy, opisany przez Roberta B. Egbert et Mitchell'a Becker w amerykańskim opisie patentowym nr 2.777.860.

Rura reaktora ma 22,2 mm średnicy wewnętrznej, a wysokość złoża z katalizatora wynosi 3,05 m. Rura może być otoczona czynnikiem regulującym temperaturę, takim jak stopiona sól, stopiony metal lub płaszcz z miedzi.

Gazowa mieszanina reakcyjna przechodzi przez częściowy skraplacz, zawierający jedną lub kilka pionowych rur o około 25,4 mm średnicy wewnętrznej około 2,44 m długości. Rury są otoczone czynnikiem regulującym temperaturę np. krążącą wodą. Około dwóch trzecich zawartości bezwodnika maleinowego w gazie kondensuje się i odprowadza w postaci cieczy. Pozostałość gazu przechodzi przez kolumnę wymywalającą lub wieżę, gdzie wchodzi w zetknięcie w przeciwnym kierunku z wodą lub wodnym roztworem kwasu maleinowego, dostarczając do około 40%-owego wagowo wodnego roztworu kwasu maleinowego.

Temperaturę w skraplaczu reguluje się za pomocą czynnika regulującego tak, że temperatura gazu wylotowego wynosi 51,5 — 54,5°C. Operację tę kontynuuje się w ciągu 22,6 godziny, przy czym nie występuje spadek ciśnienia w skraplaczu. Nieco osadu powstaje w rurze, lecz nie tyle, żeby wpływać na spadek ciśnienia.

Zawartość kwasu maleinowego w osadzie nie przekracza 40%.

W podanych warunkach osiąga się maksimum odzyskiwania bezwodnika maleinowego w niskich temperaturach bez żadnego wpływu ujemnego na ciągłość procesu.

Przykład porównawczy A. Wyżej podany sposób postępowania powtarza się z wyjątkiem tego, że temperaturę czynnika oziębiającego obniża się tak, że temperatura gazu wylotowego wynosi 50,5°C, a spadek ciśnienia zwiększa się stopniowo aż do wystąpienia całkowitego zatkania, które następuje w ciągu 1,75 godziny, od rozpoczęcia procesu i normalny tok operacji zostaje całkowicie zatrzymany.

Temperatura skraplacza podnosi się do około 58°C (tak, że bezwodnik maleinowy stapia się i spływa) i proces podejmuje się na nowo w warunkach takich, żeby temperatura gazu wylotowego wynosiła 52°C. W tych warunkach spadek ciśnienia w skraplaczu następuje tak szybko, że zasadniczo zatkanie występuje już po 1,25 godzinie.

Po skrzepnięciu mieszaniny z bezwodnikiem maleinowym, następne ogrzewanie nie usuwa całkowicie zahamowań w prowadzeniu procesu. Zwiększenie spadku ciśnienia w skraplaczu może spowodować konieczność wyeliminowania skraplacza z pracy w celu przywrócenia mu sprawności działania, przez wylugowanie lub zeszkobanie osadu. Typowa analiza tych utworzonych stałych produktów daje:

kwas maleinowy	59,2%
bezwodnik maleinowy	11,4%
kwas jabłkowy	0,1%
kwas fumarowy	0,1%
popiół	2,1%
smoła	pozostałość

Osad z procesu z przykładu I zawiera poniżej 40% kwasu maleinowego, korzystnie mniej niż 30%, najkorzystnie mniej niż 10%. Ilość popiołu w tego rodzaju procesie jest dość wysoka (około 17%) smoły również (około 26%).

Ciekły skroplony bezwodnik maleinowy wytworzony podczas normalnego procesu skraplania zawiera 2 — 7% kwasu maleinowego

Oczywistym jest z tych danych, że gdy mieszanina z bezwodnikiem maleinowym skrzepnie w układzie kondensacyjnym, normalna sprawność działania nie może być przywrócona jedynie przez stopienie bezwodnika maleinowego.

Ilość występującego bezwodnika maleinowego jest nie wystarczająca, żeby wytrącony kwas maleinowy mógł się z powrotem rozpuścić, nawet jeżeli warunki utrzymuje się takie, że kolejno skraplana mieszanina z bezwodnikiem maleinowym ma temperaturę krzepnięcia wyższą od bezwodnika maleinowego. Rozpuszczalność kwasu maleinowego w bezwodniku maleinowym nie przekracza 0,2% w temperaturach skraplania odpowiednich do odzyskiwania bezwodnika maleinowego z gazu wylotowego z reaktora tak, że kondensat bezwodnika maleinowego jest na ogół przesycony kwasem maleinowym.

Wytrącony kwas maleinowy oczywiście działa jako zarodek w stosunkowo szybkim osadzaniu się dodatkowego kwasu maleinowego.

Porównywalne wyniki z poprzednimi otrzymuje się przy różnych modyfikacjach. Temperatura oziębiania gazowej mieszaniny z reakcji utlenienia może wynosić 51,5—62°C, korzystnie poniżej 58°C, najkorzystniej do 51,5—54,5°C. Zawartość bezwodnika maleinowego w gazowej mieszaninie reakcyjnej może wynosić 0,4 — 1,1, korzystnie 0,6 — 1,0, najkorzystniej 0,8 — 0,98%.

Sposób według wynalazku umożliwia nieocze-

kiwanie otrzymywanie bezwodnika maleinowego z dużą wydajnością w bardzo krótkim okresie czasu przy jednoczesnym wyeliminowaniu przerw w cyklu operacyjnym powodowanych przy stosowaniu dotychczasowych metod, koniecznością oczyszczania urządzenia do kondensacji przez usuwania powstałych osadów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania bezwodnika maleinowego z gorącej gazowej mieszaniny produktów reakcji utleniania benzenu, znamieny tym, że mieszaninę o zawartości 0,4 — 1,1% bezwodnika maleinowego oziębia się do temperatury 51,5 — 62°C, korzystnie do 51,5 — 54,5°C, przy czym następuje wykroplenie zasadniczej części bezwodnika maleinowego, które to skropliny usuwa się i jednocześnie powstają w każdej strefie wymiennika ciepła nie wielkie ilości osadu, w którym zawartość kwasu maleinowego nie przekracza 40%.

Scientific Design Company, Inc.

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy