

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68001

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,21

Zgłoszono: 27.XII.1968 (P 130 857)

Pierwszeństwo: 03.I.1968 Wielka Brytania

MKP C07c 57/14

Opublikowano: 31.I.1974

Współtwórcy wynalazku: Clifford Archibald Crampton, Charles Frederick Cardy

Właściciel patentu: Laporte Chemicals Limited, Luton (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego na drodze katalitycznego utleniania benzenu w fazie gazowej.

Znany proces wytwarzania bezwodnika maleinowego na drodze utleniania w fazie gazowej polega na katalitycznym częściowym utlenianiu benzenu przez zetknięcie mieszaniny gazowej, zawierającej 1,5% objętościowo lub nawet mniejszą ilość benzenu i pozostałą ilość powietrza, z odpowiednim katalizatorem utleniania, w podwyższonej temperaturze.

Mimo, że w produktach wytworzonych powyższym sposobem nie występują inne produkty uboczne poza dwutlenkiem węgla i wodą, sposób ten naraża na pewne trudności. Mianowicie na jednostkę użytego benzenu ma się do czynienia ze stosunkowo dużymi ilościami powietrza, a znaczny stopień rozcieńczenia wytworzonego bezwodnika maleinowego i nieprzekształconego w ten produkt benzenu w mieszaninie reakcyjnej utrudnia wyosabnianie tych substancji. Ze względu na trudności w wyosabnianiu nieprzereagowanego benzenu z mieszaniny reakcyjnej, zawierającej dużą ilość powietrza, konieczne jest takie prowadzenie procesu, które pozwoli na uzyskanie wysokiego stopnia przekształcenia benzenu. W takich warunkach jednak, wytworzony bezwodnik maleinowy łatwiej utlenia się w dwutlenek węgla i wodę, wskutek czego maleje wydajność procesu.

Podjęmowano rozmaite próby usuwania wspomnianych wyżej niedogodności. Na przykład, jedna z proponowanych metod, pozwalająca na zastosowanie niż-

2

szego stopnia przekształcenia benzenu, polega na tym, że mieszaninę gazową zawierającą 0,3% objętościowo benzenu, a resztę powietrza, przepuszcza się przez pierwsze naczynie reakcyjne, w którym w przybliżeniu trzecia część benzenu zostaje przekształcona w bezwodnik maleinowy, po czym wyosabnia się wytworzony bezwodnik, a mieszaninę wprowadza do drugiego naczynia reakcyjnego, w którym następna trzecia część benzenu zostaje przekształcona w bezwodnik maleinowy. Według innej metody, zmierzającej do podwyższenia sprawności cieplnej procesu oraz uniknięcia konieczności sprężania dużych ilości wprowadzanego świeżego powietrza, część gazów opuszczających naczynie reakcyjne miesza się z powietrzem i benzenem, wytwarzając mieszaninę zawierającą 1,5% objętościowo benzenu, a więc ilość odległą od granicy wybuchowości mieszaniny, przy czym ilość tlenu jest większa od ilości teoretycznie potrzebnej do całkowitego utlenienia benzenu na dwutlenek węgla i wodę.

W równaniu reakcji utleniania benzenu w bezwodnik maleinowy z wydajnością teoretyczną występuje tlen w ilości 4,5 mola na 1 mol benzenu, a w równaniu reakcji utleniania benzenu w dwutlenek węgla i wodę — 7,5 mola tlenu na 1 mol benzenu. W związku z tym, w opisaney wyżej metodzie wytwarzania bezwodnika maleinowego drogą utleniania benzenu, a także we wspomnianych próbach przechwycenia niedogodności procesu, stosuje się zawsze nadmiar tlenu w stosunku do ilości potrzebnej teoretycznie do całkowitego utlenienia benzenu na dwutlenek węgla i wodę.

Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego drogą katalitycznego częściowego utleniania benzenu polega według wynalazku na tym, że gazową mieszaninę, zawierającą benzen i molekularny tlen poddaje się w podwyższonej temperaturze reakcji z fluidalnym katalizatorem utleniania, przy czym stosunek molowy tlenu do benzenu w mieszaninie wynosi poniżej 4,5 : 1, a następnie wyosabnia się bezwodnik maleinowy z mieszaniny reakcyjnej w stanie gazowym. Korzystnie stosuje się stosunek tlenu do benzenu w mieszaninie gazowej większy niż 0,5 : 1.

Wydawałoby się, że mieszanina gazowa o zawartości tlenu i benzenu w stosunku niższym od 4,5 : 1 da produkt zawierający zbyt duże ilości niepożądanych substancji ubocznych, pośrednich pomiędzy benzenem a bezwodnikiem maleinowym, a zwłaszcza p-benzochinonu. Tymczasem stwierdzono nieoczekiwanie, że stosując sposób według wynalazku otrzymuje się mieszaninę nie zawierającą znaczniejszej ilości p-benzochinonu, którego ilość w tej mieszaninie wynosi poniżej 0,01% w stosunku do wagi wytworzonego bezwodnika maleinowego, a często zaledwie 10 części na milion.

Sposób według wynalazku umożliwia przy wytwarzaniu bezwodnika maleinowego zastosowanie mieszanin benzenu z tlenem, o większym stężeniu benzenu niż to dotychczas wydawało się możliwe. Stosując takie mieszaniny otrzymuje się bezwodnik maleinowy z wydajnością mierzoną stopniem przekształcenia benzenu w produkty utleniania, wynoszącą 70% lub nawet wyższą.

Sposób według wynalazku umożliwia ponadto zastosowanie mieszanin gazowych o składzie zbliżonym do granic wybuchowości. Oczywiście, przed i po zetknięciu takich mieszanin z fluidalnym katalizatorem utleniania, należy podjąć odpowiednie środki ostrożności. W przypadku gazowej mieszaniny benzenu z powietrzem, górna granica wybuchowości odpowiada zawartości benzenu 8% objętościowo. Sposób według wynalazku pozwala na stosowanie mieszanin o zawartości benzenu nieco niższej od tej granicy.

Korzystnie stosuje się mieszaninę gazową, zawierającą gaz rozcieńczający, taki jak azot, argon lub inny gaz obojętny, dwutlenek węgla, tlenek węgla, parę wodną lub mieszaninę tych gazów. Jako źródło tlenu jak i gazu rozcieńczającego korzystnie stosuje się powietrze, które miesza się w odpowiednim stosunku z benzenem.

Stwierdzono, że obecność niewielkich ilości związków siarki w mieszaninie gazowej nie wpływa niekorzystnie na przebieg procesu utleniania. Fakt ten jest tym bardziej nieoczekiwany, że w znanej metodzie wytwarzania bezwodnika maleinowego przez przepuszczanie mieszaniny benzenu z powietrzem, o zawartości benzenu 1,5% objętościowo lub mniejszej, przez katalizator nieruchomy, związki siarkowe wywierają szkodliwy wpływ na katalizator. W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku zatem, można stosować benzen zawierający niewielkie domieszki związków siarki, takich jak dwusiarczek węgla czy tiofen. Dzięki temu, można uzyskiwać oszczędności w koszcie surowca, przez stosowanie benzenu handlowego, który zwykle zawiera do 0,2% wagowego siarki w postaci dwusiarczku węgla i tiofenu.

Stwierdzono ponadto, że w przypadku zastosowania benzenu zawierającego niewielkie ilości związków siarki, zawartość siarki w benzenie w wyosobnionym z

mieszaniny końcowej jest znacznie niższa od zawartości tego pierwiastka w mieszaninie wyjściowej i może wynosić zaledwie około 10 części siarki na milion części benzenu. Proces prowadzony sposobem według wynalazku umożliwia zatem wytwarzanie cennego benzenu jako produktu ubocznego, zasadniczo pozbawionego domieszki siarki, ze stosunkowo taniego benzenu handlowego.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można stosować jakikolwiek katalizator utleniania pod warunkiem, że jest on aktywny w procesie utleniania benzenu do bezwodnika maleinowego i może być odpowiednio fluidyzowany. Korzystnie jako katalizator stosuje się mieszaninę katalityczną, opartą na obojętnym nośniku, takim jak tlenek wolframu, tlenek wanadu lub tlenek molibdenu. Szczególnie odpowiednimi mieszaninami katalitycznymi są mieszaniny zawierające zarówno tlenek wanadu jak i tlenek molibdenu, przy czym korzystny stosunek V_2O_5 do MoO_3 wynosi od 3 : 1 do 1 : 4, a najkorzystniej około 1 : 2. Poza tym, mieszanina katalityczna zawiera korzystnie domieszkę, na przykład domieszkę tlenku fosforu. Najkorzystniejszą mieszaninę katalityczną stanowi mieszanina tlenku wanadu, tlenku molibdenu i tlenku fosforu w stosunku wagowym $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5$ wynoszącym około 1,0 : 2,0 : 0,4.

Obojętnym nośnikiem mieszaniny katalitycznej jest na przykład, żel krzemionkowy, tlenek glinowy lub węgiel krzemu. Szczególnie odpowiednimi nośnikami są stopiony tlenek glinowy o powierzchni właściwej poniżej 1 m²/g i żel krzemionkowy o powierzchni właściwej poniżej 400 m²/g, korzystnie poniżej 250 m²/g. Nośnik z żelu krzemionkowego wytwarza się przez suche ogrzewanie żelu krzemionkowego o dużej powierzchni właściwej w temperaturze 400°—1100°C, korzystnie 900°—1000°C. Zmniejszenie powierzchni właściwej żelu zależy od temperatury i czasu ogrzewania, przy czym przez odpowiedni dobór tych parametrów otrzymuje się nośnik o żądanej powierzchni właściwej. Ogrzewanie żelu krzemionkowego prowadzi się korzystnie utrzymując żel w stanie fluidalnym i ogrzewając go, na przykład strumieniem suchego powietrza.

W przypadku każdego katalizatora temperaturę i czas reakcji dobiera się przy danej prędkości przekształcania pod kątem uzyskania optymalnej wydajności bezwodnika maleinowego. Na ogół stosuje się temperaturę 250°—500°C i czas reakcji 1—10 sekund.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, rozpraszanie ciepła wydzielanego podczas reakcji utleniania następuje łatwiej niż w procesach stosujących katalizator nieruchomy. Fluidalny stan katalizatora, stosowanego w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, ułatwia regulację temperatury reakcji i szybkie osiągnięcie stałego zespołu warunków reakcji, a także szybką zmianę takiego zespołu w inny. Miejscowe przegrzania występujące często w katalizatorze nieruchomym i powodujące nadmierne utlenienie, są skutecznie eliminowane w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku.

Proces prowadzony sposobem według wynalazku jest mniej niebezpieczny od procesu, w którym stosuje się katalizator nieruchomy, dzięki czemu w procesie tym możliwe jest stosowanie mieszaniny benzenu z powietrzem o składzie zbliżonym do granic wybuchowości. Ponadto, proces prowadzony sposobem według wy-

nalazku umożliwia stosowanie większych reaktorów niż to się praktykuje w procesach z zastosowaniem katalizatora nieruchomego, dzięki czemu osiąga się znaczne oszczędności.

Bezwodnik maleinowy wyosabnia się z otrzymanej mieszaniny przez płukanie jej benzenem. Zasadniczo wolny od domieszki wody bezwodnik maleinowy otrzymuje się przez zraszanie otrzymanej mieszaniny benzenem w warunkach wrzenia i wyosobnienie rozpuszczonego bezwodnika maleinowego w zstępującej cieczy, podczas gdy woda jest porywana przez unoszące się pary benzenu. Unoszącą się mieszaninę benzenu z wodą rozdziela się w znany sposób. Dzięki temu, że otrzymany w ten sposób roztwór bezwodnika maleinowego jest zasadniczo pozbawiony domieszki wody, unika się hydrolizy bezwodnika maleinowego na kwas maleinowy i wytwarzania kwasu fumarowego. Bezwodnik maleinowy wyosabnia się z rozpuszczalnika benzenowego dowolnym, znanym sposobem, po czym zawraca się benzen do obiegu.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku.

Przykłady I—IV. Jako katalizator stosuje się mieszaninę, zawierającą wagowo 6% trójtlenku molibdenu, 3% pięciotlenku wanadu, 1,2% pięciotlenku fosforu i pozostałą część stopionego tlenku glinowego, przy czym stopiony tlenek glinowy o wielkości B.S.S. 46-170 mesz i powierzchni właściwej poniżej 1 m²/g stanowi nośnik dla pozostałych substancji wchodzących w skład mieszaniny katalitycznej.

Katalizator wytwarza się jak następuje. Mieszaninę 54 g trójtlenku molibdenu i 50 ml 0,880 wodnego roztworu amoniaku ogrzewa się, powodując rozpuszczenie trójtlenku, po czym dodaje się 200 ml stężonego kwasu solnego, a następnie 100 g kwasu szczawiowego. W otrzymanym roztworze rozpuszcza się 27 g pięciotlenku wanadu, a następnie 10,8 g pięciotlenku fosforu, otrzymując roztwór mieszaniny katalitycznej. Roztwór ten miesza się z 808,2 g stopionego tlenku glinowego jako opisanego wyżej nośnika, przy czym następuje całkowita absorpcja roztworu. Z impregnowanego nośnika usuwa się parę wodną, kwas solny i chlorek amonowy przez ogrzewanie go, mieszając do momentu uzyskania suchej substancji, którą następnie fluidyzuje się w strumieniu powietrza o temperaturze 200°C. Wytworzony katalizator aktywuje się przez ogrzewanie w ciągu 6 godzin w temperaturze około 450°C w strumieniu powietrza, który utrzymuje katalizator w stanie fluidalnym.

Wytworzony katalizator wprowadza się do elektrycznie ogrzewanego, pionowego reaktora o średnicy wewnętrznej 5 cm i długości 120 cm, tworząc warstwę o wysokości 43 cm. Następnie, przez ogrzany reaktor przepuszcza się podgrzaną do temperatury 120°—150°C gazową mieszaninę benzenu i powietrza, która styka się z katalizatorem w warunkach podanych w tablicy 1. Mieszanina gazowa powoduje fluidyzację katalizatora i utrzymuje go w stanie fluidalnym w ciągu całego procesu.

Strumień gazu, opuszczający reaktor i zawierający powietrze, nieprzereagowany benzen, bezwodnik maleinowy, dwutlenek węgla i wodę, filtruje się celem usunięcia ewentualnych domieszek katalizatora, a następnie wprowadza do kolumny płuczki z wypełnie-

niem, w której strumień ten napotyka gorący, cyrkulujący benzen. Bezwodnik maleinowy wyosabnia się ze strumienia gazu z opadającą cieczą i zbiera na dnie kolumny w postaci roztworu w benzenie. Pozostały gaz, w którym woda wytworzona podczas reakcji utleniania występuje w postaci mieszaniny wody z benzenem, unosząc się w kolumnie ulega ochłodzeniu, wskutek czego benzen i woda skraplają się i zostają wyosobnione, a następnie rozdzielone w bocznym odgałęzieniu górnej części kolumny. Dzięki takiej metodzie, wytworzony roztwór bezwodnika maleinowego w benzenie jest pozbawiony domieszki wody, to też unika się konieczności przeprowadzania hydrolizy bezwodnika w kwas maleinowy oraz wytwarzania kwasu fumarowego.

Stopień przekształcenia benzenu w produkty utleniania ustala się drogą pomiaru równowagi benzenowej w systemie. Ilość wytworzonego bezwodnika maleinowego i p-benzochinonu określa się znanym sposobem, przy czym ilość tego ostatniego związku wyraża się w częściach na milion zawartości w wytworzonym bezwodniku maleinowym.

Tablica 1 przedstawia stosowane warunki procesu i uzyskane wyniki.

Tablica 1

	Przykład			
	I	II	III	IV
% obj. benzenu w gazowej mieszaninie benzenu z powietrzem	8,6	8,6	8,6	10,0
Stosunek molowy tlenu do benzenu	2,23 : 1	2,23 : 1	2,23 : 1	1,89 : 1
Temperatura reakcji w°C	463	430	404	409
Czas reakcji w sekundach	3,4	3,7	4,0	5,4
% przekształcenia molowego benzenu w produkty utleniania	20	21	16	18
Wydajność molowa bezwodnika maleinowego w %, w stosunku do % przekształcenia molowego benzenu w produkty utleniania	67	68	75	76
Wydajność bezwodnika maleinowego w g/litr katalizatora/godz.	28	28	23,5	23
Ilość p-benzochinonu w częściach/milion	<10	<10	<10	<10

Przykład V—VI. W przykładzie tym stosuje się benzen zawierający domieszki związków siarki.

W poniższych przykładach V i VI stosuje się mieszaninę gazową zawierającą 8,6% objętościowo benzenu i pozostałą część powietrza. W przykładzie V jako substrat stosuje się czysty benzen i zawierający mniej niż 2 części/milion siarki; natomiast w przykładzie VI benzen zawiera 1% objętościowo tiofenu, co odpowia-

da 0,46% wagowego siarki. W obu procesach stosuje się temperaturę 420°C, czas 3,8 sek., a katalizator i sposób prowadzenia reakcji — jak w przykładzie I—IV.

Wyniki uzyskane po upływie 6 godzin podaje się w tablicy 2.

Tablica 2

	Przykład	
	V	VI
% przekształcenia molowego benzenu w produkty utleniania	19	20
Wydajność molowa bezwodnika maleinowego w %, w stosunku do % przekształcenia molowego benzenu w produkty utleniania	69	69
Ilość p-benzochinonu w częściach/milion	<10	<10

Jak wynika z powyższych danych, wprowadzenie związku siarki do mieszaniny gazowej nie wpływa zasadniczo na stopień przekształcenia benzenu ani na wydajność bezwodnika maleinowego.

Przykład VII—X. W przykładach tych stosuje się gazowe mieszaniny benzenu z powietrzem, zawierające 8,6% i 15,2% objętościowo benzenu oraz katalizatory, zawierające wagowo 15,3% i 10,2% mieszaniny katalitycznej, a pozostałą część żelu krzemionkowego jako nośnika.

Nośnik z żelu krzemionkowego dla każdego procesu wytwarza się przez ogrzewanie żelu krzemionkowego o powierzchni 500 m²/g i wielkości 44—250 mesz w temperaturze 900°—1000°C w ciągu 0,5—4 godzin w rurze, w której utrzymuje się żel w stanie fluidalnym za pomocą strumienia suchego powietrza. Podczas ogrzewania następuje kurczenie się żelu krzemionkowego i związane z nim zmniejszenie powierzchni nośnika, przy czym ta redukcja powierzchni zależy od temperatury i czasu ogrzewania.

Mieszaninę katalityczną wytwarza się, a następnie łączy z żelem krzemionkowym jak opisano w przykładzie I—IV, przy czym stosuje się również taki sam sprzęt i sposób prowadzenia procesu.

W tablicy 3 podaje się skład katalizatora i mieszaniny gazowej, zastosowane warunki reakcji, oraz otrzymane wyniki.

Tablica 3

	Przykład			
	VII	VIII	IX	X
% obj. benzenu w mieszaninie benzenu z powietrzem	15,2	15,2	8,6	8,6
Stosunek molowy tlenu do benzenu	1,17 :1	1,17 :1	2,23 :1	2,23 :1
Powierzchnia nośnika krzemionkowego w m ² /g	500	150	353	153

cd. tablicy 3

5	Ilość mieszaniny katalitycznej w % wag. w stosunku do całkowitej ilości katalizatora (tj. mieszaniny katalitycznej wraz z nośnikiem) MoO ₃	6,0	6,0	9,0	9,0
10	V ₂ O ₅	3,0	3,0	4,5	4,5
	P ₂ O ₅	1,2	1,2	1,8	1,8
	Temperatura reakcji w °C	326	325	280	280
15	Czas reakcji w sekundach	6,15	6,15	4,3	4,3
	% przekształcenia molowego benzenu w produkty utleniania	3,5	9,8	5,4	5,8
20	Wydajność bezwodnika maleinowego w % molo- wych w stosunku do % molowego przekształce- nia benzenu w produkty utleniania	49	58	48	65
25	Wydajność bezwodnika maleinowego w g/litr katalizatora/godz.	5	7,5	5,5	8,1
30	Ilość p-benzochinonu w częściach/milion	<10	<10	<10	<10

Przykład XI—XIII. W przykładach tych stosuje się mieszaniny benzenu z powietrzem, których skład jest zbliżony do granicy wybuchowości.

Katalizator zawiera wagowo 6% MoO₃, 3% V₂O₅ i 1,2% P₂O₅ w połączeniu z nośnikiem w postaci żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej 87 m²/g. Nośnik krzemionkowy wytwarza się przez ogrzewanie żelu krzemionkowego o powierzchni 500 m²/g, jak opisano w przykładzie VII—IX, podczas gdy mieszaninę katalityczną wytwarza się i łączy z przygotowanym nośnikiem jak opisano w przykładzie I—IV.

W tablicy 4 podaje się otrzymane wyniki. W każdym procesie stosuje się reaktor i sposób prowadzenia reakcji jak w przykładzie I z tym, że w przypadku mieszanin o składzie w granicach wybuchowości, stosuje się odpowiednie inhibitory płomienia. W każdym procesie stosuje się temperaturę 315°C i czas reakcji 4,3 sek.

Tablica 4

55		Przykład		
		XI	XII	XIII
60	% obj. benzenu w gazowej mieszaninie benzenu z powietrzem	8,6	5,65	4,55
65	Stosunek molowy tlenu do benzenu	2,23 :1	3,5 :1	4,4 :1

% molowy przekształcenia benzenu w produkty utleniania	7,3	9,0	11,0
Wydajność bezwodnika maleinowego w % molowych, w stosunku do % molowego przekształcenia benzenu w produkty utleniania	67	56	50
Wydajność bezwodnika maleinowego w g/litr katalizatora/godz.	10,5	7	5,5
Ilość p-benzochinonu w częściach/milion	<10	<10	<10

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodnika maleinowego drogą częściowego katalitycznego utleniania benzenu przez zetknięcie w podwyższonej temperaturze gazowej mieszaniny benzenu i molekularnego tlenu z katalizatorem utleniania i wyosobnienie bezwodnika maleinowego z otrzymanej gazowej mieszaniny reakcyjnej, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę gazową, w której stosunek molowy tlenu do benzenu wynosi poniżej 4,5:1, a utlenianie prowadzi się wobec katalizatora w stanie fluidalnym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się benzen zawierający siarkę.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako mieszaninę gazową stosuje się mieszaninę benzenu i powietrza.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako katalizator utleniania stosuje się tlenek wolframu,

wanadu lub molibdenu albo dwa lub trzy z tych tlenków łącznie, w połączeniu z obojętnym nośnikiem o niewielkiej powierzchni właściwej.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator utleniania zawierający tlenek wanadu i tlenek molibdenu w stosunku 3:1—1:4.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający tlenek fosforu w stosunku wagowym do ilości pozostałych tlenków wynoszącym 1:5—1:10.

7. Sposób według zastrz. 4—6, **znamienny tym**, że jako obojętny nośnik stosuje się tlenek glinowy o powierzchni właściwej poniżej 1 m²/g.

8. Sposób według zastrz. 4—7, **znamienny tym**, że jako obojętny nośnik stosuje się żel krzemionkowy o powierzchni właściwej poniżej 400 m²/g.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że gazową mieszaninę wprowadza się w zetknięcie z fluidalnym katalizatorem w ciągu 1—10 sekund.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że otrzymaną w wyniku zetknięcia gazowej mieszaniny z fluidalnym katalizatorem utleniania mieszaninę płucze się benzenem w celu wyosobnienia bezwodnika maleinowego.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że benzen utrzymuje się w stanie wrzenia.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że otrzymaną mieszaninę poddaje się zetknięciu z benzenem w strefie zawierającej parę wrzącego benzenu i usuwa bezwodnik maleinowy z tej strefy przez skroplenie cieczy, podczas gdy wodę zawartą w mieszaninie końcowej usuwa się przez odprowadzenie z tej strefy par benzenu i wody.

13. Sposób według zastrz. 1—12, **znamienny tym**, że zawarty w mieszaninie końcowej nieprzereagowany benzen wyosabnia się i co najmniej część tego benzenu zwraca się do strefy reakcji.