



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47780

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

Scientific Design Company, Inc.

Nowy Jork, Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób oczyszczania urządzenia zawierającego osad z surowego kwasu maleinowego i smół, powstający w procesie wytwarzania bezwodnika maleinowego

Patent trwa od dnia 20 lipca 1961 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1960 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania niepożądanych stałych produktów powstających w trakcie wytwarzania bezwodnika maleinowego, które osadzają się w urządzeniu przeszkadzając procesowi. Osady te składające się z surowego kwasu maleinowego, usuwa się przez rozpuszczanie ich w ciekłym bezwodniku maleinowym.

Bezwodnik maleinowy otrzymany przez katalityczne częściowe utlenienie benzenu lub podobnego węglowodoru w obecności wanadu lub podobnego katalizatora, ewentualnie umieszczonego na nośniku, częściowo kondensuje się przez oziębienie, a pozostałość absorbowana w wodzie, tworzy kwas maleinowy. Ten ostatni przekształca się w bezwodnik maleinowy przez odwodnienie, np. za pomocą destylacji w obecności czynnika azeotropowego, takiego jak np. ksylen. W częściowej kondensacji bezwodnika

maleinowego powstają produkty stałe w stosunkowo trudno dostępnych miejscach urządzenia, takich jak rury kondensacyjne i usuwanie tych osadów stanowi poważny problem.

Wynalazek rozwiązuje to zagadnienie.

W tym celu wprowadza się w zetknięcie utworzony osad z ciekłym bezwodnikiem maleinowym, w którym osad rozpuszcza się, po czym otrzymany roztwór usuwa się. Proces prowadzi się w temperaturze 53—200° w ciągu 10—2000 minut, stosując 0,3 — 99 części wagowych bezwodnika maleinowego na 1 część osadu.

Bezwodnik maleinowy znajdujący się w gorącej mieszaninie gazowej, otrzymanej po częściowym katalitycznym utlenianiu benzenu, poddaje się częściowej kondensacji w skraplaczu stalowym, w którym znajdują się pionowe rury, chłodzone za pomocą czynnika oziębiającego. Powstający w rurach osad wymywa się stru-

mieniem ciekłego bezwodnika maleinowego, skierowanym od góry do dołu przy czym wymywanie osadu prowadzi się jednocześnie z przepływem mieszaniny gazów przez rury.

Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady, w których części i procenty są częściami i procentami wagowymi, o ile nie jest zaznaczone, że jest inaczej. Przykłady te w żadnej mierze nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Otrzymaną z reakcją katalitycznego utleniania benzenu gazową mieszaninę przeprowadza się przez skraplacz, zawierający jedną lub kilka pionowych rur o średnicy wewnętrznej około 25,4 mm i długości około 2,4 m. Rury otoczone są przez czynnik regulujący temperaturę, utrzymywaną w około 55°C, np. przez krążącą wodę. Około dwóch trzecich zawartości bezwodnika maleinowego w mieszaninie gazowej skrapla się i spływa w postaci cieczy. Pozostały gaz przechodzi przez kolumnę wymywającą wodę lub wieżę, gdzie wchodzi w zetknięcie w przeciwnym kierunku z wodą lub wodnym kwasem maleinowym, tak że tworzy się 40%-owy wagowo wodny roztwór kwasu maleinowego.

Roztwór ten odwadnia się w kolumnie w obecności ksyleny jako czynnika azeotropującego (destylowaną wodę usuwa się, a ksylen w postaci flegmy zawraca z powrotem do kolumny). Surowy bezwodnik maleinowy usuwa się jako pozostałość podestylacyjną, która może zawierać do około 20% ksyleny.

Podczas tego procesu powstają stopniowo stałe produkty i osadzając się wewnątrz rur skraplacza powodują zwiększenie spadku ciśnienia w skraplaczu, co prowadzi do przerwania pracy skraplacza i usuwania osadów. Analiza utworzonych stałych produktów wykazuje następujący skład:

kwas maleinowy	59,2%
bezwodnik maleinowy	11,4%
kwas jabłkowy	0,1%
kwas fumarowy	0,1%
smoła	24,6%

Otrzymany podczas kondensacji ciekły bezwodnik maleinowy zawiera 2 — 7% kwasu maleinowego.

Skraplacz zawierający osad wyłącza się z procesu i osad wymywa się ciekłym bezwodnikiem maleinowym (surowym albo oczyszczonym), w temperaturze około 100°C, w którym rozpuszcza się surowy kwas maleinowy. Utworzony roztwór usuwa się, po czym skraplacz

włącza się z powrotem i proces prowadzi dalej w zwykły sposób.

Jest to stosunkowo prosty i szybki sposób oczyszczania skraplacza, powodujący minimum straty czasu, zwłaszcza w porównaniu z znacznie powolniejszymi i bardziej kłopotliwymi mechanicznymi metodami usuwania tych osadów jak skrobanie i tym podobne, lub ze stosowaniem niepożądanych i szkodliwych rozpuszczalników, które należy całkowicie usuwać przed włączeniem z powrotem urządzenia do procesu.

Inna ważna korzyść z ekonomicznego punktu widzenia, wynikająca z wynalazku polega na tym, że do wyrobu rur w skraplaczu można stosować zwykłą stal w przeciwieństwie do sposobów, stosujących wodne czynniki do przemysławania, które powodują szybką korozję urządzenia, wskutek czego powstaje konieczność stosowania nierdzewnej stali do rur i innych powierzchni stykających się z czynnikiem wymywającym lub z utworzonym roztworem.

Przykład II. Sposób postępowania z przykładu I powtarza się, z wyjątkiem tego, że stosuje się bezwodnik maleinowy w postaci cieczy do wymywania przepływającej ku dołowi w rurach skraplacza, w współprądzie z gazami przechodzącymi przez skraplacz w trakcie jego działania. Zwykle czynnik chłodzący w płaszczu skraplacza, otaczającym rury jest utrzymywany w temperaturze około 55°C. Do wymywania stosuje się ciekły bezwodnik maleinowy, o temperaturze 53—90°C, w celu ułatwienia szybkiego usuwania osadu, ponieważ rozpuszczalność kwasu maleinowego w bezwodniku maleinowym jest wyższa w wyższych temperaturach. Jednakże temperatura nie powinna być tak wysoka, żeby spowodować niepożądaną izomeryzację kwasu maleinowego w fumarowy. Ten ostatni tworzy stałe osady, znacznie trudniejsze do usunięcia.

Temperatury powyżej 132°C są szczególnie odpowiednie w procesie według wynalazku, ponieważ kwas maleinowy w temperaturze wyższej od 132°C, jest już stopiony przez co zwiększa się szybkość jego rozpuszczania się.

Ogrzewanie do temperatur znacznie wyższych od 132°C w nieobecności bezwodnika maleinowego nie prowadzi do usunięcia smołowych składników osadu.

Jednakże przez samo ogrzewanie nie można usunąć stałego kwasu maleinowego, ponieważ w tych warunkach kwas ten izomeryzuje w kwas fumarowy, którego usunięcie z urządzenia jest znacznie trudniejsze.

Przykład III. Część stałego osadu otrzymanego w urządzeniu z komory rozdzielającej ciecz od gazu poniżej skraplacza, ogrzewa się za pomocą ogrzanego bezwodnika maleinowego do temperatury 110°C. Całkowite rozpuszczenie stałego produktu w bezwodniku maleinowym następuje w ciągu 45 minut, stosując 70 części wagowych bezwodnika maleinowego na 1 część stałego produktu.

Przykład IV. Część stałego osadu podobnie, jak w przykładzie III ogrzewa się za pomocą bezwodnika maleinowego do temperatury 135°C. Po 20 minutach osiąga się całkowite rozpuszczenie stałego produktu w bezwodniku maleinowym, stosując taki sam stosunek ilości bezwodnika do ilości osadu jak w przykładzie III.

Naturalnie w procesie z przykładu II, występuje zwiększone obciążenie urządzenia związane w części z parowaniem dodanego bezwodnika maleinowego, zwłaszcza w warunkach wyższej temperatury.

Porównywalne wyniki otrzymuje się wprowadzając różne zmiany, objęte następującymi granicami. Temperatura wprowadzania w zetknięcie ciekłego bezwodnika maleinowego ze stałym osadem wynosi 53 — 200°C korzystnie 90 — 180°C, najkorzystniej 100 — 140°C. Czas zetknięcia stopionego bezwodnika maleinowego z osadem wynosi 10 — 2000 minut. Stosunek ilości ciekłego bezwodnika maleinowego, jako rozpuszczalnika do ilości osadu wynosi 0,3 — 99 części wagowych, korzystnie 12 — 50 części

bezwodnika maleinowego na 1 część osadu. Ilość stosowanego bezwodnika maleinowego powinna być co najmniej wystarczająca do rozpuszczenia całego osadu w temperaturze wymywania zakładając, że osad składa się całkowicie z kwasu maleinowego. Ilości wyższe od tego minimum służą do zmniejszenia czasu wymaganego do rozpuszczenia.

Wszystkie modyfikacje oczywiste dla fachowca, z wyjątkiem tych które wykraczają poza zakres zastrzeżeń patentowych, są objęte wynalazkiem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania urządzenia zawierającego osad z surowego kwasu maleinowego i smół, powstający w procesie wytwarzania bezwodnika maleinowego znamienny tym, że osad wprowadza się w zetknięcie z ciekłym bezwodnikiem maleinowym, w temperaturze 55 — 200°C, w ciągu 10 — 2000 minut, po czym usuwa się utworzony roztwór zawierający rozpuszczony osad.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się bezwodnik maleinowy w ilości co najmniej wystarczającej do rozpuszczenia ilości kwasu maleinowego, równej ciężarowi osadu, w temperaturze wymywania.

Scientific Design Company, Inc.

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy