



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.I.1966 (P 112 661)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 18.III.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

57/14

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Wojtowicz, Alfons Grzesik, Henryk
Drela, Marek Galantowicz

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe Kędzierzyn, Kędzierzyn (Polska)

Sposób odzyskiwania bezwodnika kwasu maleinowego z gazów poreakcyjnych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania czystego bezwodnika kwasu maleinowego z gazów poreakcyjnych.

Znane metody odzyskiwania bezwodnika kwasu maleinowego z gazów poreakcyjnych, pochodzących z procesu katalicznego utleniania benzenu lub nienasyconych węglowodorów alifatycznych, zwłaszcza gdy jego zawartość w gazach jest mniejsza od 30 g/Nm³, następczą wiele trudności. Resublimacja bezwodnika maleinowego na ochłodzonych ściankach wymiennika ciepła, czyli tak zwana sucha kondensacja jest mało skuteczna. Nie można przy jej zastosowaniu wydzielić więcej niż 50—70% bezwodnika, bowiem przy dalszym chłodzeniu gazu wykrapla się woda i tworzy z nim kwas maleinowy. W niektórych rozwiązaniach zrealizowanych na skalę techniczną stosuje się tak zwaną kondensację mokrą, czyli wmywanie bezwodnika z gazów poreakcyjnych wodą, w postaci roztworów kwasu maleinowego. Następnie w dodatkowym, uciążliwym i energochłonnym procesie zagęszczania roztworu i dehydratacji kwasu otrzymuje się surowy bezwodnik maleinowy, który oczyszcza się na drodze destylacji próżniowej.

Jedną z głównych wad tak zwanej kondensacji mokrej jest towarzysząca jej bardzo silna korozja stali, nawet austenitycznej chromo-niklowej pod wpływem kwasu maleinowego. Korozja ta jest szczególnie trudna do opanowania w procesie zagęszczania roztworu i dehydratacji kwasu maleino-

2
wego do bezwodnika, przeprowadzanym w temperaturach podwyższonych. Trudności te eliminuje sposób podany w opisie patentowym nr 49199 polegający na wydzielaniu bezwodnika kwasu maleinowego z gazów poreakcyjnych przez adsorpcję w urządzeniu wypełnionym stałym łóżem adsorpcyjnym i następną desorpcję w podwyższonej temperaturze, jednakże metoda ta znajduje zastosowanie przy stężeniu bezwodnika maleinowego w gazach poniżej 5 g/Nm³.

Sposób podany w niemieckim opisie patentowym nr 1020310, polega na wmywaniu bezwodnika maleinowego z gazów poreakcyjnych alkoholami dwuwodorotlenowymi, na przykład butyloglikolem. Metoda ta pozwala wydzielić bezwodnik maleinowy z gazów przy stężeniu około 17 g/Nm³, następczą jednak dodatkowe trudności w uzyskaniu czystego produktu handlowego. Ponadto w procesie tym występują znaczne straty alkoholu dwuwodorotlenowego, na skutek tworzenia się różnych produktów procesu poliestryfikacji, zachodzącego między użytym do wmywania alkoholem dwuwodorotlenowym a bezwodnikiem kwasu maleinowego.

Znane jest również wmywanie bezwodnika kwasu maleinowego z gazów poreakcyjnych za pomocą estrów kwasu ftalowego, na przykład ftalanu dwubutylu.

Metoda ta także nie daje możliwości otrzymania produktu czystego i wiąże się ze znacznymi stra-

tami rozpuszczalnika, na skutek zachodzącego w trakcie wymywania procesu częściowego przeestryfikowania estrów kwasu ftalowego kwasem maleinowym.

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania czystego bezwodnika kwasu maleinowego, pozwalający skutecznie wydzielać ten produkt z gazów poreakcyjnych, unikając niedogodności związanych ze znanymi metodami. Stwierdzono, że zawarty w gazach poreakcyjnych bezwodnik maleinowy można wydzielać do zawartości szczątkowej w gazach poniżej 0,1 g/Nm³ przez wymywanie obojętnymi, nie mieszącymi się z wodą, estrami kwasu maleinowego i alkoholi jednowodorotlenowych zawierających od C₂ do C₁₄ w cząsteczce o ogólnych wzorach 1 lub 2, w których R, R₁, R₂ oznaczają rodniki alkilowe posiadające co najmniej dwa atomy węgla.

Najlepsze efekty wymywania bezwodnika maleinowego z gazów uzyskuje się stosując maleinian dwubutyli i maleinian dwu-2-etyloheksylowy lub roztwory bezwodnika maleinowego w tych rozpuszczalnikach estrowych, w temperaturze 50–150°C pod ciśnieniem 1–10 ata.

Bezwodnik maleinowy oddziela się od rozpuszczalnika estrowego przez oddestylowanie w temperaturze 50–250°C pod ciśnieniem 5–760 mmHg. Uzyskuje się czysty bezwodnik maleinowy, a pozostały po oddestylowaniu produktu rozpuszczalnik estrowy lub rozcieńczony roztwór produktu w tym rozpuszczalniku zawraca do wymywania bezwodnika maleinowego z gazów poreakcyjnych.

Proces odzyskiwania bezwodnika maleinowego prowadzi się dwustopniowo. Realizacja sposobu według wynalazku pokazana jest przykładowo na rysunku. Gazy zawierające bezwodnik maleinowy wprowadzone są w sposób ciągły lub okresowo do dolnej części urządzenia I, którego wnętrze zraszane jest rozpuszczalnikiem estrowym lub roztworem bezwodnika w tym rozpuszczalniku. Wymywanie bezwodnika maleinowego z gazów prowadzi się w przeciwnym kierunku w temperaturze 50–150°C pod ciśnieniem 1–10 ata.

Uchodzące z górnej części urządzenia I, gazy uwolnione od bezwodnika po ochłodzeniu do temperatury 5–25°C w chłodnicy 1, odprowadza się przez separator kondensatu 2 i cyklonowy łapacz kropli 3 do atmosfery lub do regeneracji zawartego w nich nieprzereagowanego surowca (benzen lub węglowodory o C₄).

Kondensat z separatora 2 i łapacza kropli 3, grawitacyjnie spływa do rozdzielacza 4, skąd rozpuszczalnik zawracany jest na orosienie urządzenia I, warstwa wodna stanowi odpad produkcyjny.

Otrzymany w pierwszym etapie procesu roztwór bezwodnika maleinowego w rozpuszczalniku estrowym kieruje się w sposób ciągły lub okresowo pompą 10 przez przegrzewacz 5 do kolumny urządzenia destylacyjnego II, gdzie w temperaturze 50–250°C pod ciśnieniem 5–760 mmHg oddziela się produkt od rozpuszczalnika estrowego przez oddestylowanie, kosztem ciepła przegrzania roztworu w podgrzewaczu 5.

Uchodzące z górnej części urządzenia destylacyjnego II pary czystego bezwodnika maleinowego

po skropleniu w chłodnicy 6 zbiera się w postaci cieczy o temperaturze wyższej od 53°C w odbieralniku produktu gotowego 7.

Uwolniony od produktu rozpuszczalnik estrowy lub rozcieńczony roztwór bezwodnika maleinowego w tym rozpuszczalniku zbiera się w dolnej części urządzenia destylacyjnego II, skąd w sposób ciągły lub okresowo zawracany jest wprost lub po ochłodzeniu przez zamknięcie barometryczne 8, pompą 9 na orosienie wnętrza urządzenia I, w którym zachodzi wymywanie bezwodnika maleinowego z gazów.

Zasadniczą korzyścią zastosowania sposobu według wynalazku jest wysoki stopień wydzielenia bezwodnika maleinowego z gazów poreakcyjnych w postaci handlowej, bez dodatkowego oczyszczania (czystość 99, 80–99, 99% wagowych bezwodnika maleinowego).

Drugą istotną korzyścią sposobu według wynalazku jest możliwość prowadzenia odzyskiwania bezwodnika maleinowego łącznie z procesem wytwarzania w sposób ciągły. Zawartość szczątkowa produktu w gazach jest niższa od 0,1 g/Nm³, podczas gdy w znanych sposobach szczątkowa zawartość produktu w gazach wynosi powyżej 0,7 g/Nm³. Dzięki zastosowaniu obojętnych, nieagresywnych korozyjnie i niemieszących się z wodą rozpuszczalników estrowych w sposobie według wynalazku łatwo usuwa się z obiegu większą część wody powstałej w procesie utleniania. W związku z tym większą część urządzenia można zbudować nawet ze stali zwykłej.

Przykład. Mieszaninę składającą się z powietrza i benzenu w stosunku molowym 60:1, przeprowadzono przez reaktor złożony z 90 rur o średnicy 18 mm, zanurzonych w kąpeli ze stopionych azotanów. Reaktor załadowany był katalizatorem w postaci złoża stałego, otrzymanym przez osadzenie V₂O₅ i MoO₃ na nośniku z tlenku glinu Al₂O₃.

Warunki procesu utleniania były następujące:
Temperatura w złożu katalizatora . 410 ± 10°C
Obciążenie katalizatora benzenem . 50g C₆H₆/h
Czas zetknięcia substratów z katalizatorem wynosił 0,8 sekundy.

Uzyskane w tych warunkach gazy poreakcyjne zawierały 35,8 g bezwodnika maleinowego w 1 Nm³. Gazy te po wstępnym ochłodzeniu w wymienniku ciepła do temperatury 120°C, w ilości 10 Nm³ na godzinę wprowadzono barbotażowo do dolnej części urządzenia I, wypełnionej roztworem bezwodnika maleinowego w maleinianie dwubutyli o stężeniu 200 g/litr.

Roztworem tym cyrkulowano za pomocą pompy między dolną i środkową częścią urządzenia I, powodując zraszanie jego wnętrza.

Warunki pracy urządzenia I były następujące:
Temperatura w dolnej części . . . 65°C
Temperatura w górnej części . . . 50°C
Szybkość liniowa przepływu gazów . 1,3 m/sek.

Gazy uchodzące z górnej części urządzenia I, ochłodzone do temperatury 20°C w wymienniku ciepła, wprowadzono do cyklonowego separatora kondensatu, a następnie do komina.

Zawartość bezwodnika maleinowego w tych gazach wynosiła poniżej 0,07 g/Nm³.

Część roztworu bezwodnika maleinowego w maleinianie dwubutyłu z dolnej części urządzenia I w sposób ciągły podgrzewano do temperatury 140°C w przepływowym grzejniku parowym i wprowadzono do środkowej części kolumny urządzenia destylacyjnego II.

Warunki pracy urządzenia destylacyjnego II były następujące:

Temperatura w dolnej części . . . 125°C
Ciśnienie absolutne . . . 20 mmHg

Uchodzące z górnej części kolumny urządzenia destylacyjnego pary bezwodnika maleinowego kondensowano w chłodnicy i zbierano ciekły produkt w ogrzewanym odbieralniku. Rozcieńczony roztwór bezwodnika maleinowego w maleinianie dwubutyłu zbierający się w zamknięciu barometrycznym dolnej części urządzenia destylacyjnego II, nawracano na orosienie urządzenia I. W czasie

20 godzin ciągłej pracy uzyskano 7146 g produktu gotowego o zawartości bezwodnika maleinowego 99,86% wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania bezwodnika kwasu maleinowego z gazów poreakcyjnych przez wymywanie rozpuszczalnikiem organicznym w podwyższonej temperaturze **znamienny** tym, że bezwodnik maleinowy zawarty w gazach poreakcyjnych wymywa się obojętnymi estrami kwasu maleinowego i alkoholi jednowodorotlenowych o ogólnych wzorach 1 i 2 w których R, R₁, R₂ oznaczają radniki alkilowe posiadające 2—14 atomów węgla, w temperaturze 50—150°C pod ciśnieniem 1—10 ata, a następnie oddziela od rozpuszczalnika estrowego przez destylację w temperaturze 50—250°C pod ciśnieniem 5—760 mm Hg, przy czym proces prowadzi się metodą ciągłą lub okresowo.

CN — COOR

||

CN — COOR

Nzdr 1

CN — COOR₁

||

CN — COOR₂

Nzdr 2

