

(19) DANMARK



PATENT DIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159437 B

(21) Patentansøgning nr.: 1211/80

(51) Int.Cl.⁵ C 07 D 307/60

(22) Indleveringsdag: 20 mar 1980

(41) Alm. tilgængelig: 22 sep 1980

(44) Fremlagt: 15 okt 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 mar 1979 IT 48436/79

(71) Ansøger: *ALUISISSE ITALIA S.P.A.; Via Vittor Pisani 31; Milano, IT

(72) Opfinder: Amleto *Neri; IT, Sergio *Sanchioni; IT

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Fremgangsmåde til kontinuerlig udvinding af maleinsyreanhydrid fra procesgasser**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3891680

(57) Sammendrag:

1211-80

Ved kontinuerlig fraskillelse af maleinsyreanhydrid fra procesgasser fra den katalytiske oxidation af carbonhydrider i dampfase ved behandling af procesgasserne med et opløsningsmiddel anvendes der som opløsningsmiddel cycloaliphatiske syreestere, fortrinsvis dialkylestere med 4-8 carbonatomer i hver alkylgruppe af hexahydrophthalsyre, tetrahydrophthalsyre, methyltetrahydrophthalsyre eller methylhexahydrophthalsyre.

Disse opløsningsmidler er i forhold til de hidtil anvendte, såsom phthalsyreestere, polymethylbenzophenoner og dibenzylbenzener, mere stabile, billigere og desuden flydende ved stuetemperatur.

DK 159437 B

0

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til kontinuerlig udvinding af maleinsyreanhydrid fra procesgasser.

Det er kendt at fremstille maleinsyreanhydrid ved katalytisk oxidation i dampfase af benzen, lejlighedsvis også n-butan, buten og andre C₄-fraktioner. Ifølge kendte metoder udvindes maleinsyreanhydridet fra procesgasserne på den nedenfor beskrevne måde.

Først afkøles gasserne til temperaturer på 55-60°C. Denne temperatur ligger under maleinsyreanhydrids såkaldte dugpunkt, men stadig over vands dugpunkt, der for sin del også er et biprodukt fra reaktionen. Således kan omtrent 50-60% af maleinsyreanhydridet kondenseres fra procesgasserne. Jo lavere kondensationstemperaturen vælges, desto mere bindes det i gassen indeholdte vand ved hjælp af det kondenserende maleinsyreanhydrid under dannelsen af maleinsyre. Dannelsen af maleinsyre er imidlertid uønsket, da denne er et fast produkt, der er tungtopløseligt i smeltet maleinsyreanhydrid. Dette fører til forstoppelser i apparaturerne, hvilket resulterer i kapacitets- og udbyttetab.

Det ikke-kondenserede maleinsyreanhydrid udvindes som maleinsyre ved vask af gasstrømmen med vand. Maleinsyren skal så igen ved dehydrering omdannes til maleinsyreanhydrid. Ved isomeriseringsprocesser kan der da også dannes fumarsyre, hvilket til sidst fører til store udbyttetab.

I US-PS nr. 3.891.680 gennemføres vaskeoperationen i estere af phthalsyre med C₄-C₈-alkoholer. Ifølge DE-OS nr. 2.444.824 anvendes dibenzylbenzen som vaskevæske. Endelig beskriver GB-PS nr. 1.443.411 polymethylbenzophenoner som vaskevæske. Disse systemer udviser imidlertid graverende mangler, såsom manglende stabilitet af vaskevæsken, især phthalsyreesteren, hvilket fører til yderligere omkostninger ved erstatning af den tabte vaskevæske, de høje priser på vaskevæsken ved anvendelse af polymethylbenzophenon og endelig, at både

35

polymethylbenzophenoner og dibenzylbenzener er faste ved stuetemperatur.

Det er derfor formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til kontinuerlig udvinding af maleinsyreanhydrid, der ikke har de nævnte ulemper.

Til opfyldelse af dette formål angår opfindelsen en fremgangsmåde til kontinuerlig udvinding af maleinsyreanhydrid fra procesgasser fra den katalytiske oxidation af carbonhydrider i dampfase ved behandling af procesgasserne med et opløsningsmiddel, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der som opløsningsmiddel anvendes en dialkylester med 4-8 carbonatomer i hver alkylgruppe af hexahydrophthalsyre, tetrahydrophthalsyre, methyltetrahydrophthalsyre eller methylhexahydrophthalsyre.

Anvendelsen af de her omhandlede opløsningsmidler er særlig fordelagtig, når der som procesgas anvendes reaktionsgasser fra den katalytiske oxidation af n-butan i dampfase. I dette tilfælde er vandkoncentrationen i procesgasserne meget større end f.eks. ved en fremgangsmåde, hvor der går ud fra benzen. Således ville det ved oxidation af n-butan, betinget af det store vandindhold, kun være muligt ved partiel kondensation af fraskille 30-35% maleinsyreanhydrid. De resterende 65-70% må udvaskes med vand som opløsningsmiddel og fremkomme som maleinsyre. Under stort energiforbrug og udbyttetab må maleinsyren skilles fra vandet og dehydrogeneres til maleinsyreanhydrid.

Den her omhandlede fremgangsmåde gennemføres i i og for sig kendte apparaturer.

Fig. 1 og 2 på tegningen viser skematisk det apparatur, der anvendes i eksemplerne nedenfor, og er forklaret detaljeret i disse.

Procesgasserne fra reaktionen kan først underkastes en partiel kondensation. Partielt kondenserede eller ikke-kondenserede procesgasser ledes ind i mindst en vaskekolonne. Det kan f.eks. være en bundkolonne eller en kolonne fyldt

med Raschig-ringe.

Procesgassen ledes ind i en første kolonne. Opløsningsmidlet strømmer mod gasstrømmen og lades i stigende grad med maleinsyreanhydridet. Gasstrømmens temperatur og maleinsyreanhydridkoncentration synker derved, hvorimod opløsningsmidlet beriges stadig mere med maleinsyre. På tilsvarende måde kan der knyttes yderligere kolonner til den første kolonne. Grænsen for adsorptionen af maleinsyreanhydridet er sat ved vandets dugpunkt i reaktionsgasserne.

Det er muligt uden nævneværdig maleinsyredannelse at vaske over 98% af maleinsyreanhydridet ud af procesgasserne.

Kontinuerligt eller i givet fald trinvist kan blandingen, indeholdende 10-30% maleinsyreanhydrid i opløsningsmidlet ledes til en fraktioneret destillation. Maleinsyreanhydridet afdestilleres, og de højtstående opløsningsmidler kan i kredsløb atter ledes til adsorptionskolonnen.

De her omhandlede opløsningsmidler har en række fordele. De er flydende ved stuetemperatur og deres viskositet er relativt lav. F.eks. er de kendte polymethylbenzophenoner eller dibenzylbenzener faste ved stuetemperatur. De her omhandlede opløsningsmidler har høje kogepunkter. Ved adsorptionstemperaturerne for maleinsyreanhydridet fra procesgasserne udviser opløsningsmidlerne derfor kun lave damptryk. Ved gasmætning går kun ubetydeligt små mængder opløsningsmiddel tabt.

De her omhandlede opløsningsmidler har også en høj kemisk stabilitet. De kan efter adsorptionen atter skilles fra maleinsyreanhydridet ved destillation og igen føres tilbage til adsorptionsprocessen. Med phthalysyreesteren, der f.eks. er kendt fra US-PS nr. 3.891.680, optræder altid tab, der må erstattes. Endelig er de her omhandlede opløsningsmidlers affinitet til vand ubetydeligt lille. Dannelsen af maleinsyre reduceres derfor til et ubetydeligt omfang.

0

Eksempel 1

100 kg afgangsgas, der forlader den kataly-
tiske omsætning af n-butan til maleinsyreanhydrid, også
indeholdende 2,65 kg maleinsyreanhydrid og 4,8 kg vand,
ledes til et absorptionssystem bestående af to kolonner
som afbildet i det skematiske strømndiagram (fig. 1).

Gasserne (ledning ①) kommer ind i en første
absorptionskolonne (C1) ved en temperatur på 80°C. I
kolonnen C1 vaskes gasserne i modstrøm med di-butyl-
-hexahydrophthalat ved en temperatur på 80°C. Gasserne
der forlader søjlen C1 afkøles til 60°C (ved hjælp af en
varmeudveksler, der ikke er vist i fig. 1) og kommer ind
i (ledning ②), en absorptionskolonne C2, der har en tem-
peratur på 60°C. I kolonnen C2 underkastes gasserne endnu
en gang en vaskeoperation med di-butyl-hexahydrophthalat
i en sådan grad, at når de forlader denne kolonne (led-
ning ③), er deres maleinsyreanhydrid-indhold kun 0,06 kg.

Den totale mængde absorberet maleinsyreanhydrid
er 2,59 kg, med et absorptionsudbytte på 97,7%.

16,53 kg opløsningsmiddel, indeholdende 1,1 vægt-%
maleinsyreanhydrid, ledes til toppen af søjlen C2 (led-
ning ④). Ved afløbet af kolonne C2 er der 17,11 kg
maleinsyreanhydrid-di-butyl-hexahydrophthalatopløsning
indeholdende 4,4% maleinsyreanhydrid (ledning ⑤). Denne
opløsning, der er forvarmet til 80°C (ved hjælp af en
varmeudveksler der ikke er vist i fig. 1), føres ind
i toppen af kolonne C1.

Ved afløbet af kolonne C1 (ledning ⑥) er der
19,12 kg maleinsyreanhydrid-dibutyl-hexahydrophthalat-
opløsning, indeholdende 14,5 vægt-% maleinsyreanhydrid.

I kolonne C1 er absorptionen af maleinsyrean-
hydrid 2,01 kg (77,6% af det absorberede maleinsyrean-
hydrid), og i kolonne C2 er absorptionen af maleinsyre-
anhydrid 0,58 kg (22,4% af det absorberede maleinsyrean-
hydrid).

35

0

Der er 6 teoretiske absorptionstrin (hvoraf tre er i kolonne C1 og de resterende tre i kolonne C2).

5

Den 14,5%'s maleinsyreanhydridopløsning sendes til et fraktioneret destillationssystem (ikke vist i fig. 1), hvorved der som topprodukt fås praktisk talt rent maleinsyreanhydrid (2,59 kg) og som bundprodukt di-butyl-hexahydrophthalat (16,49 kg) indeholdende 1,1 vægt-% maleinsyreanhydrid.

10

Det dannede di-butyl-hexahydrophthalat recirkuleres til absorptionssystemet for maleinsyreanhydrid via ledning ④.

Eksempel 2

15

101,54 kg afgangsgas (se fig. 2), der forlader den katalytiske omsætning af benzen til maleinsyreanhydrid (ledning ①), også indeholdende 2,96 kg maleinsyreanhydrid og 2,82 kg vand, ledes til et partielt kondensationssystem, der under afkøling af den gasholdige blanding til 58°C bevirker kondensation af 1,54 kg maleinsyreanhydrid (ledning ②). Den ikke-kondenserede gas (100 kg indeholdende 1,42 kg maleinsyreanhydrid) ledes (ledning ③) til absorptionskolonnen C1 og vaskes i modstrøm med di-isobutyl-tetrahydrophthalat ved en temperatur på 58°C.

25

Gasserne, der forlader kolonnen (ledning ④), indeholder kun 0,07 kg maleinsyreanhydrid. De resterende 1,35 kg maleinsyreanhydrid er blevet absorberet i di-isobutyl-tetrahydrophthalat. Absorptionsudbyttet er 95,1%. Derfor er det totale udbytte af udvundet maleinsyreanhydrid, i betragtning af at der er fremstillet 1,54 kg maleinsyreanhydrid direkte ved partiel kondensation, 97,6%.

30

35

Der er fire teoretiske absorptionstrin i kolonne C1. 8,25 kg maleinsyreanhydrid-di-isobutyl-tetrahydrophthalatopløsning, indeholdende 1,1 vægt-% malein-

0 syreanhydrid, ledes til toppen af kolonnen (ledning ⑤).

5 Opløsningen, der er rig på maleinsyreanhydrid (ledning ⑥) indeholdende 15 vægt-% maleinsyreanhydrid, er på 9,60 kg. Den underkastes adskillelse ved fraktioneret destillation (ikke vist i fig. 2). Det fremkomne produkt består af 1,35 kg næsten rent maleinsyreanhydrid som topfraktion og 8,26 kg maleinsyreanhydrid-di-isobutyl-tetrahydrophthalat med 1,1 vægt-% maleinsyreanhydrid som bundfraktion.

10 Sidstnævnte opløsning sendes tilbage til kolonne C1 via ledning ⑤ til recirkulering, hvorimod det næsten rene maleinsyreanhydrid, der er fremstillet som hovedfraktion, sættes til det maleinsyreanhydrid, 15 der er fremkommet ved partiel kondensation (ledning ②) og destilleres endnu en gang til tilvejebringelse af praktisk talt rent maleinsyreanhydrid.

Eksempel 3

20 100 kg afgangsgas, der forlader den katalytiske omsætning af isomere n-butener til maleinsyreanhydrid, også indeholdende 3,06 kg maleinsyreanhydrid og 4,97 kg vand, sendes til et absorptionssystem bestående af to kolonner som vist i det skematiske strøm- 25 diagram (fig. 1).

Temperaturen af den gas, der kommer ind i (ledning ①) den første absorptionskolonne C1, er 75°C. I kolonne C1 underkastes gassen en modstrømsvask med 30 di-isobutyl-hexahydrophthalat ved en temperatur på 75°C.

De gasser, der forlader kolonne C1, afkøles til 65°C (ved hjælp af en varmeudveksler, der ikke er vist i fig. 1) og kommer ind i (ledning ②) absorptionskolonne C2, der arbejder ved 65°C. I kolonne C2 35 vaskes gasserne endelig med di-isobutyl-hexahydrophthalat, således at de gasser, der forlader nævnte kolonne, kun

0

indeholder 0,06 kg maleinsyreanhydrid.

Den totale mængde absorberet maleinsyreanhydrid er 3,00 kg med et absorptionsudbytte på 98%.

5 Den mængde opløsningsmiddel, der ledes til toppen af kolonne C2 (ledning ④), udgør 28,42 kg med 0,5 vægt-% maleinsyreanhydrid-indhold.

10 Ved afløbet af kolonne C2 er der 28,79 kg maleinsyreanhydrid-di-isobutyl-hexahydrophthalat-opløsning indeholdende 1,77 vægt-% maleinsyreanhydrid (ledning ⑤). Denne opløsning, der er forvarmet til 75°C (ved hjælp af en varmeudveksler, der ikke er vist i fig. 1), ledes ind i toppen af kolonne C1.

15 Ved afløbet af kolonne C1 (ledning ⑥) er der 31,42 kg maleinsyreanhydrid-di-isobutyl-hexahydrophthalat-opløsning med 10 vægt-% maleinsyreanhydrid-indhold.

I kolonne C1 absorberes 2,63 kg maleinsyreanhydrid (87,7% af det absorberede maleinsyreanhydrid).

I kolonne C2 udgør det absorberede maleinsyreanhydrid 0,37 kg (12,3% af det absorberede maleinsyreanhydrid).

20 Der er fire teoretiske absorptionstrin (hvoraf to er i kolonne C1 og to i kolonne C2).

25 Opløsningen indeholdende 10% maleinsyreanhydrid sendes til et fraktioneret destillationssystem (ikke vist i fig. 1), hvorved der som topprodukt (3,00 kg) fås praktisk talt rent maleinsyreanhydrid og som bundprodukt di-isobutyl-hexahydrophthalat (28,40 kg) med et indhold på 0,5 vægt-% maleinsyreanhydrid.

30 Det fremstillede di-isobutyl-hexahydrophthalat sendes tilbage til absorption af maleinsyreanhydrid via ledning ④.

Eksempel 4

35 100,74 kg (se fig. 2), der forlader den katalytiske oxidationsomsætning af n-butan til maleinsyreanhydrid, også indeholdende 2,66 kg maleinsyreanhydrid

0

og 4,82 kg vand, ledes (ledning ①) til et partielt kondensationssystem, der arbejder ved en temperatur på 64°C. Det er således muligt at udvinde (ledning ②) 0,74 kg maleinsyreanhydrid (ca. 28% af det maleinsyreanhydrid, der produceres i reaktionsfasen).

5

De ikke-kondenserede gasser (100 kg indeholdende 1,92 kg maleinsyreanhydrid) ledes (ledning ③) til absorptionskolonnen C1 og vaskes deri i modstrøm med di-hexylmethylhexahydrophthalat ved en temperatur på 64°C.

10

Den gas, der forlader kolonne C1 (ledning ④) indeholder kun 0,05 kg maleinsyreanhydrid. Absorptionsudbyttet er derfor 97,4%. Det totale udbytte af udvundet maleinsyreanhydrid, idet det tages i betragtning, at der i den partielle kondensator udvindes 0,74 kg maleinsyreanhydrid (ledning ②), beløber sig til 98,1%.

15

Der er tre teoretiske absorptionstrin i kolonne C1. 17,72 kg af en blanding af maleinsyreanhydrid og di-hexyl-methylhexahydrophthalat, indeholdende 0,5 vægt-% maleinsyreanhydrid, ledes til toppen af kolonne C1 (ledning ⑤).

20

Opløsningen, der er rig på maleinsyreanhydrid, der forlader bunden af kolonne C1 (ledning ⑥), med et indhold af maleinsyreanhydrid på 10%, sendes til et fraktioneret destillationssystem (ikke vist i fig. 2), hvorved der som topprodukt fås 1,87 kg praktisk talt rent maleinsyreanhydrid og som bundprodukt 17,72 kg af en blanding af maleinsyreanhydrid og di-hexyl-methylhexahydrophthalat med et indhold på 0,5 vægt-% maleinsyreanhydrid.

25

30

Sidstnævnte blanding recirkuleres til toppen af kolonne C1 (ledning ⑤), hvorimod det maleinsyreanhydrid, der er fremstillet som topprodukt ved fraktioneret destillation, forenes med det ved partiel kondensation (ledning ②) fremstillede maleinsyreanhydrid og renses endnu en gang ved fraktioneret destillation

35

(ikke vist i fig. 2) til tilvejebringelse af praktisk talt rent maleinsyreanhydrid.

Det ringere tab af vaskevæske ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen end ved fremgangsmåden ifølge US patentskrift nr. 3.891.680 fremgår af følgende beregning:

I eksempel 1 tilføres 16,53 kg opløsningsmiddel med et indhold af maleinsyreanhydrid (MSA) på 1,1 vægt-% (svarende til 16,35 kg rent opløsningsmiddel) via ledning 4 ved toppen af kolonnen C2. Ved udløbet fra kolonnen C1 (ledning 6) genvindes 19,12 kg opløsningsmiddel med et indhold på 14,5 vægt-% MSA (svarende til 16,35 kg opløsningsmiddel). Der optræder altså intet tab af opløsningsmiddel ved gasvaskningen. Ved den efterfølgende fraktionerede destillation fås som bundprodukt 16,49 kg opløsningsmiddel indeholdende 1,1 vægt-% MSA (svarende til 16,31 kg rent opløsningsmiddel). Der optræder således et tab af opløsningsmiddel på 0,04 kg.

I eksempel 2 anvendes 8,25 kg opløsningsmiddel og genvindes 8,26 kg. MSA-indholdet er i begge tilfælde 1,1%. Den tilsyneladende forøgelse på 0,01 kg må henføres til måleunøjagtigheder og afrundingsfejl, og der optræder altså intet måleligt tab.

I eksempel 3 anvendes 28,42 kg opløsningsmiddel med 0,5 vægt-% MSA (28,28 kg rent opløsningsmiddel) og fås 31,42 kg opløsningsmiddel med 10 vægt-% MSA (ligeledes 28,28 kg rent opløsningsmiddel). Der optræder altså intet tab ved gasvaskningen. Ved analog beregning på de 28,40 kg bundprodukt fås ved et indhold på 0,5 vægt-% MSA 28,26 kg rent opløsningsmiddel. Dette svarer til et tab på 0,02 kg.

I eksempel 4 anvendes 17,72 kg opløsningsmiddel og genvindes også 17,72 kg opløsningsmiddel. MSA-indholdet er i begge tilfælde 0,5%. Der kan heller ikke her konstateres tab af opløsningsmiddel.

Beregnet på mængden af genvundet MSA er der således følgende tab af opløsningsmiddel:

Eksempel 1: 0/1,5%

Eksempel 2: 0%

Eksempel 3: 0/0,7%

Eksempel 4: 0%.

Ved anvendelsen af dibutylphthalat i US patentskrift
5 nr. 3.891.680 konstateres et tab på 3%.

Der opnås altså et klart teknisk fremskridt ved frem-
gangsmåden ifølge opfindelsen i forhold til denne kendte
teknik.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til kontinuerlig udvinding af malein-
syreanhydrid fra procesgasser fra den katalytiske oxidation
af carbonhydrider i dampfase ved behandling af procesgasserne
5 med et opløsningsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at der
som opløsningsmiddel anvendes en dialkylester med 4-8 car-
bonatomer i hver alkylgruppe af hexahydrophthalsyre, tetra-
hydrophthalsyre, methyltetrahydrophthalsyre eller methyl-
hexahydrophthalsyre.
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at procesgassen stammer fra den katalytiske
oxidation af n-butan i dampfase.

Fig. 1

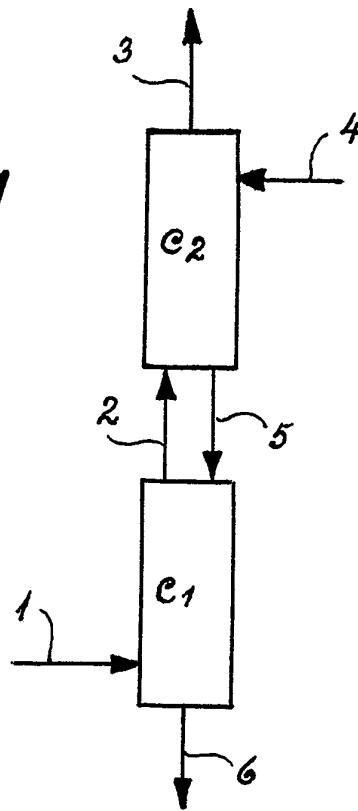


Fig. 2

