



PATENTE DE INVENCION
=====

Your Case Nº 487

268287

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de conversión del benceno en ácido fumárico
puro y blanco":

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, Nueva York 16, (N.Y.),
EE. UU. de A.

Este invento se refiere a un método para
obtener soluciones de ácido maleico, partiendo de un
producto de oxidación convencional de benceno-aire,
para utilizarse en la preparación de ácido fumárico,
5. y más particularmente, a preparar una solución de



ácido maleico de pureza muy elevada, y a su conversión en ácido fumárico.

5. La preparación del anhídrido y del ácido maleico por oxidación parcial catalítica del benceno, es bien conocida y ha obtenido un éxito comercial considerable. En general, estos procedimientos emplean como catalizador materiales de vanadio o de vanadio y molibdeno, que pueden sostenerse sobre un soporte y absorber el anhídrido en agua para la formación del

10. ácido. Este contiene impurezas, algunas de las cuales, por lo menos, están coloreadas y parte de ellas se oponen a su conversión en ácido fumárico.

15. La norma o regla que se emplea para indicar la cantidad o intensidad de color de los productos en solución, se conoce con el nombre de ensayo normal de color APHA. Este ensayo es el desarrollado por la Asociación Americana de Sanidad Pública y se denomina Escala Hazen de Platinum-Cobalto, y una descripción de la misma se encuentra en la pag. 2.048 de la 5ª edición del "Standard Method of Chemical Analysis" de

20. Wilford W. Scott.

25. Para los materiales de partida coloreados en grado superior para que puedan aceptar la escala citada, la norma utilizada para indicar la cantidad o intensidad de color contenida en los líquidos, es la denominada Norma Gardner de Color (1.933). Esta es el sistema oficial cromático de la industria de pinturas y barnices, y una de sus descripciones se encuentra en la pag. 69 del "Examen Físico y Químico de Pinturas, Barnices, Lacas y Colores", 9ª edición, 1.939,

30.



Instituto de Investigación de Pinturas y Barnices de Washington, D.C. por Henry A. Gardner.

La técnica se enfrenta con el problema de proporcionar un método económico y conveniente para convertir el benceno en ácido fumárico puro y blanco.

5. Los descubrimientos asociados con este invento y relacionados con la solución de los problemas anteriores, y los objetos conseguidos de acuerdo con este invento, como se indican a continuación, comprenden el suministro de: el procedimiento para convertir el benceno en ácido fumárico blanco y puro, que comprende el oxidar catalíticamente el benceno con oxígeno, para obtener anhídrido maleico, con una conversión de benceno, por ciclo, de por lo menos 95%; el absorber el anhídrido en agua para formar solución acuosa de ácido maleico; el poner en contacto esta solución con un absorbente y el separar un efluente; el isomerizar catalíticamente el ácido maleico en dicho efluente, al estado de ácido fumárico, y el separar el ácido fumárico sólido formado;
10. los procedimientos en los que la conversión del benceno es, por lo menos del 97% y la materia adsorbente se dispone en una serie de zonas, la primera de las cuales contiene carbón activo; la segunda, resina de cambio de cationes (en forma ácida) y la tercera, carbón activo;
15. el procedimiento en el que la conversión de benceno es del 98%; los procedimientos en los que el ácido maleico se isomeriza en presencia de un catalizador, a una temperatura del orden de 40° a 130°C; los procedimientos en los que el catalizador es bromuro amónico más persulfato amónico; y otros ob-
- 20.
- 25.
- 30.



jetos que resultarán evidentes de los detalles de aplicación de este invento expuestos a continuación.

Con objeto de indicar mas completamente aún la naturaleza de este invento, se describen los

- 5. ejemplos siguientes de procedimientos típicos; en todos ellos las partes y porcentajes son ponderales, de no advertirse lo contrario, debiendo tenerse presente que estos ejemplos se hacen figurar solamente como aclaratorios y no están destinados a limitar el alcance del invento.
- 10.

EJEMPLO 1 -

Un catalizador de la composición siguiente:

15.	V_2O_5	1,5-8%
	P_2O_5	0,1-0,01%
	Na	0,3-0,01%
	Ni	0,1-0,0081%

se sostiene sobre partículas de material orgánico refractario, previamente preparadas, de 5,08 a 12,80 mm. aproximadamente de diámetro medio, y de una extensión superficial del orden de 0,002 a 10 m²/g. La preparación de este catalizador se describe detalladamente en la patente nº 2.777.860, concedida a Robert B. Egbert & Mitchell Becker, el 15 de enero de 1.957.

- 20.
- 25. Este catalizador se carga en un tubo vertical de reacción de 22,23 mm. de diámetro interno, hasta un espesor de lechos o capas de 3,05 m. La superficie interna del tubo reactor, puede ser de acero ordinario al carbono, o de acero inoxidable, o similar,
- 30. y el tubo puede estar rodeado por un medio regulador



de temperatura, tal como sal fundida, metal en fusión, o similar. Para operaciones en pequeña escala o con tubo único, éste puede estar rodeado por una envoltura de cobre rodeada a su vez por bobinas eléctricas de caldeo, con objeto de mantener la temperatura de reacción deseada.

5. A través de este reactor se introduce, en dirección descendente, una mezcla benceno-aire a una velocidad volumétrica espacial de 2.500 por hora (volumen de gas de alimentación por volumen de catalizador por hora). La mezcla introducida contiene 1,21 moles por ciento de benceno en aire, y la temperatura de reacción se mantiene a 365°C. El producto de reacción se absorbe en agua o líquido acuoso.

10. El procedimiento anterior proporciona una conversión del 98,9% de benceno (68,6 mol por ciento de anhídrido maleico en el producto de reacción, se convierte en ácido maleico al absorberse en agua o líquido acuoso. El líquido se hace pasar lentamente a través de una columna de decoloración, de 660 mm de longitud y 7,94 mm. de diámetro interno, llena de carbón activado.

15. El color del material que sale de la columna es igual, aproximadamente a 60 de la escala APHA.

20. El contenido de ácido maleico de 175,8 g de ester líquido decolorado (43,8%) se isomeriza a 100°C. en un frasco agitado, utilizando 0,75% en peso de bromuro amónico, y 1,35% en peso de persulfato amónico sobre la base del ácido, como catalizador. Después de 7,5

25. minutos, la masa de reacción se enfría a 24°C y se fil-

30.

255287



tra, y se recuperan 76,8 g. de ácido fumárico; esto es igual al 96,2% de conversión teórica de ácido maleico en ácido fumárico.

EJEMPLO COMPARATIVO A -

5. Siguiendo el procedimiento anterior, con la excepción de usar 1,20 mol por ciento de benceno en la alimentación, y una temperatura de reacción de 356°C., se obtiene una conversión de benceno de 93,9% (63,8 mol por ciento de anhídrido maleico) por paso;
10. el líquido sin tratar es de color oscuro, o sea un color de aproximadamente 8 en la escala Gardner. El color del material saliente de la columna de decoloración, es de aproximadamente 1 en la misma escala.

15. El contenido de ácido maleico de 150 g. de este efluente (41,7% ácido) se isomeriza como antes, y se recuperan 38,1 g. de ácido fumárico. Esto es igual al 76,6% de conversión teórica de ácido maleico en ácido fumárico.

20. Es notable que el procedimiento del Ejemplo 1 proporciona rendimientos mucho más elevados, mientras que el Ejemplo comparativo dá lugar a un rendimiento reducido, con el tratamiento análogo y condiciones de isomerización similares. Esto demuestra claramente la criticalidad de la conversión del benceno.

25. EJEMPLO 2 -

30. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la columna de decoloración contiene:
- los primeros 30 cm. - carbón activado
 - los segundos 5 cm. - resina de cambio de cationes (forma ácida)



Los terceros 30 cm. - carbón activado y el color APHA del efluente, es 40. Se obtienen resultados análogos.

5. El procedimiento del ejemplo 1 se repite, excepto que la columna de decoloración contiene alúmina, y se obtienen resultados análogos.

EJEMPLO 3 -

10. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la columna de decoloración contiene gel de análisis; se obtienen resultados análogos.

EJEMPLO 4 -

15. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el líquido se amasa con tierra de diatomeas, y luego se filtra para dar un filtrado o efluente tratado, obteniéndose resultados análogos.

20. Se obtienen resultados comparables a los anteriores, si la alimentación contiene de 1,20 a 1,42 mol % de benceno, y la temperatura de reacción es del orden de 350° a 450°C. La conversión de benceno por paso, debe ser por lo menos de 95%; deseablemente, por lo menos, 97% y, con preferencia, de 98 a 99%, y la velocidad volumétrica especial, del orden de 2.000 a 3.000 por hora, con preferencia, 2.500.

25. Es conveniente que el efluente o filtrado del tratamiento con un adsorbente tenga un color no superior a 7 de la escala Gardner, deseablemente no mayor de 4 y, con preferencia, no superior a 1. Cuanto más bajo sea el color, tanto mejor, hasta inferior a un color APHA de 10 o menos. Puede usarse un adsorbente sólido para retirar selectivamente impureza o cuer-
- 30.



- pos coloreados como se ha indicado en los ejemplos, y el tratamiento puede consistir en derivar el líquido a través del adsorbente, mientras éste se encuentra en forma estacionaria, o mezclar el adsorbente con el líquido separando luego del mismo el líquido tratado, y además. Generalmente, por parte en peso de adsorbente, pueden tratarse de 1 a 300 partes de líquido, convenientemente de 100 a 250 y, con preferencia alrededor de 200. La temperatura de tratamiento del adsorbente es, con preferencia la temperatura ambiente, aunque pueden usarse temperaturas superiores o inferiores mientras el ácido maleico permanece disuelto en el líquido; generalmente, este se halla a una concentración superior de alrededor del 40% de ácido maleico, a la temperatura ambiente. Pueden usarse otras concentraciones comprendidas entre 15 y 70, deseablemente de 30 a 50, y con preferencia, alrededor de 35 a 40 o algo superiores.

- El catalizador de isomerización preferido, es el bromuro amónico adicionado de persulfato amónico (como se indica más completamente en la Solicitud de Robert S. Barker por Procedimiento Químico, presentada en o alrededor de junio de 1.960).

- Sin embargo, si se desea pueden utilizarse otros catalizadores activos conocidos, tales como la tiourea y similares.

La temperatura de isomerización es de 40° a 130°.

- Este invento facilita un medio para obtener mejores líquidos de lavado de ácido maleico y pro-



porciona conversiones más elevadas y productos más puros de ácido fumárico, que los anteriormente asequibles. Debe observarse que la elevada conversión de benceno dá por resultado el reducirse a un mínimo las impurezas perjudiciales. Esto es aplicable a las reacciones de oxidación con aire de 2-buteno y otros materiales hidrocarburoados utilizados para preparar anhídrido y ácido maleicos.

5. Resulta también sorprendente el que el anhídrido y los ácidos pueda conseguirse con eficiencias de producción tan elevadas, de acuerdo con este invento, especialmente al recordar los muchos efectos indeseables o reacciones secundarias susceptibles de presentarse durante o simultáneamente con la oxidación parcial deseada y las reacciones ulteriores.

10. En vista de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán fácilmente la posibilidad de introducir variaciones y modificaciones, y se trata de que todas ellas queden comprendidas en el alcance de este invento, excepto cuando sean ajenas al campo de las reivindicaciones siguientes.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 17 de junio de 1.960, nº ser. 36.725, acogiéndose,

25. 30.



por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

5. "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DEL BENCENO EN ACIDO FUMARICO PURO Y BLANCO"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento de conversión del benceno en ácido fumárico puro y blanco, caracterizado por comprender el oxidar catalíticamente benceno con oxígeno, al estado de anhídrido maleico, con una conversión de benceno por pasada, de por lo menos 95%; el absorber el anhídrido en agua para formar solución acuosa de ácido maleico; el poner en contacto la solución con un adsorbente sólido y el separar un efluente; el isomerizar el ácido maleico del efluente al estado de ácido fumárico, y el separar el ácido fumárico sólido formado, al estado de un producto puro y blanco.

20. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el adsorbente se dispone en forma de una serie de zonas, la primera que contiene carbón activo; la segunda, resina de cambio de cationes (forma ácida) y la tercera, carbón activo, y el color del efluente no es superior a 1 de la escala de Gardner.

25. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque la conversión de benceno es por lo menos de 97%.

30. 4ª - Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque la conversión de benceno es



268287

de 98 a 99%.

5. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido maleico se isomeriza en presencia de un catalizador, a una temperatura del orden de 40º a 130ºC.

6ª - Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque el catalizador es bromuro amónico adicionado de persulfato amónico.

10. 7ª - Procedimiento de conversión del benceno en ácido fumárico puro y blanco, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAY 1911
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC.,
J. GÓMEZ ACEBÓ Y MODESTO
P. R.