

269737

10 AGO



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 511 - Spain.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Método para separar un depósito de ácido maleico  
" crudo sólido ".

=====

*Solicitante:*

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., entidad norteamer-  
ricana, residente en:

2 Park Avenue, Nueva York 16, (N.Y.), EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la fa-  
bricación de anhídrido maleico, incluyendo la des-  
hidratación de ácido maleico por destilación en pre-  
sencia de un agente azeotrópico acuoso para formar  
5. anhídrido maleico, y especialmente con un proceso

269737



- tal en el que el anhídrido maleico formado es sobresaturado con ácido maleico crudo que puede incluir ácido fumárico y resinas y alquitranes que tienen a sedimentarse y formar un tenaz revestimiento fuertemente adherente sobre el equipo de acero, y el material es llevado o mantenido a una temperatura de 185° C por lo menos para hacer al ácido maleico crudo relativamente no adherente, y más particularmente con un proceso tal en el que un depósito sólido adherente del material crudo formado sobre el equipo es hecho relativamente no adherente mediante calentamiento a una temperatura de 185° C aproximadamente, por lo menos, dispersándose luego en un líquido tal como agua y separándose.
5. miento fuertemente adherente sobre el equipo de
10. un depósito sólido adherente del material crudo
15. parándose.

- El anhídrido maleico es un material económicamente importante que puede prepararse mediante la oxidación <sup>parcial</sup>/catalítica de benceno o hidrocarburo análogo en presencia de un catalizador tal como vanadio o similar, que puede estar contenido en un vehículo. La mezcla reactiva gaseosa caliente puede enfriarse para condensar parcialmente parte del anhídrido maleico y absorberse el resto en agua para preparar ácido maleico. Este último se convierte en anhídrido maleico mediante deshidrogenación, por ejemplo por destilación en presencia de un agente azeotrópico tal como xileno o similar. El anhídrido maleico obtenido puede contener parte del agente azeotrópico y puede almacenarse durante un tiempo considerable antes de una ulterior des-
20. como vanadio o similar, que puede estar contenido
25. convierte en anhídrido maleico mediante deshidro-
30. un tiempo considerable antes de una ulterior des-



269737

- tilación para producir un material de grado específico. El anhídrido maleico puede ser sobresaturado con ácido maleico crudo, que puede incluir una gran porción de ácido fumárico junto con algunas
5. resinas y alquitranes, que puede sedimentarse formando un tenaz depósito sólido adherente sobre el equipo de acero empleado. La separación de este depósito es un importante problema de la fabricación, por cuanto el sólido es muy duro y no puede
10. romperse fácilmente. Además, los intentos de separarlo por medio de vapor de agua a elevada presión suponen un gasto extremado de tiempo. Aún el uso de agua caliente alternada con cáustico acuoso
15. caliente ha resultado ser ineficaz para la separación del depósito duro formado en un depósito de almacenamiento.

Los descubrimientos asociados a la invención y relacionados con las soluciones de los problemas citados, así como los objetos logrados

20. de acuerdo con la invención tal como aquí se expone, incluyen la provisión de:

a) Un proceso para hacer el ácido maleico crudo no adherente al acero, cuyo método comprende el mantenimiento del acero a una temperatura de 185° C por lo menos durante el contacto

25. del mismo con una solución sobresaturada o mezcla del ácido crudo en anhídrido maleico.

b) Tales procesos para separar depósito de ácido maleico crudo sólido, que incluyen

30. el calentamiento del depósito a una temperatura de

269737



185° C aproximadamente, por lo menos, dispersándolo luego en agua mantenida a una temperatura de unos 100° C.

5. c) Tales procesos en los que el depósito ha sido precipitado sobre el equipo de acero desde una solución del mismo en anhídrido maleico.

10. d) Tales procesos en los que el depósito es sumergido en líquido durante la operación de calentamiento.

e) Tales procesos en los que el líquido es predominantemente anhídrido maleico.

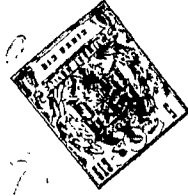
15. f) Tales procesos en los que el calentamiento se efectúa a una temperatura del orden de 185° C a 200° C.

g) Y otros que resultarán evidentes con la siguiente exposición de detalles o versiones de la invención.

20. A fin de indicar aún más plenamente la naturaleza de la presente invención se exponen los siguientes ejemplos de procedimientos típicos, en los que las partes y porcentajes lo son por peso respectivamente, salvo indicación en contrario, entendiéndose que estos ejemplos se presentan sólo  
25. como ilustrativos y no deberán considerarse como limitativos del ámbito de la presente invención.

EJEMPLO 1.

30. Se introduce descendientemente a través de un reactor tubular una mezcla de benceno y aire conteniendo un 1,21 % gramo-molecular de benceno,



a una velocidad volumétrica - espacial de 2500 por hora ( volumen de gas introducido por volumen de catalizador por hora), a una temperatura de reacción de 365° C (usando un catalizador de

5. vanadio modificado como se describe en la Patente Nº 2.777.860, de Robert B. Egbert y Mitchell Becker, publicada el 15 de enero de 1957).

10. El tubo del reactor puede ser de un diámetro interno de 7/8 de pulgada y la capa de catalizador puede tener una altura de 10 pies. El tubo puede estar rodeado por un medio regulador de la temperatura tal como sal fundida, metal fundido o una camisa de cobre.

15. La mezcla <sup>reactiva</sup>/gaseosa se pasa a través de un condensador parcial que contiene uno o más tubos verticales de un diámetro interno de una pulgada aproximadamente y unos 8 pies de longitud. Los tubos están rodeados por un medio regulador de la temperatura mantenido a una temperatura de
20. 53 a 58° C, por ejemplo agua en circulación. Aproximadamente una tercera parte del contenido en anhídrido maleico del gas se condensa y desagua en forma líquida. El resto del gas se pasa a una columna depuradora de agua o torre, donde forma contacto a contracorriente con agua o ácido maleico
25. acuoso, formando una solución acuosa de ácido maleico en un 40 % por peso.

30. Esta solución es deshidratada en una columna en presencia de xileno como agente azeotrópico ( separándose el agua destilada y volvién-



230737

dose a poner en circulación el xileno como reflujo en la columna). Como fondos se retira un material crudo de anhídrido maleico, que puede contener aproximadamente un 20 % ó más de xileno.

5. Si se desea, puede separarse una parte de los fondos de la destilación y pasarse a un depósito de refrigeración y sedimentación, en el que se somete a un vacío a fin de borbollar una parte del xileno y más anhídrido maleico (que es condensado y recirculado), descendiendo la temperatura de la mezcla a 130° C aproximadamente. En tal tratamiento se sedimenta ácido maleico crudo sólido conteniendo una cantidad sustancial de ácido fumárico, pudiéndose decantar el líquido sobrenadante y recircularse a la columna de destilación. Este procedimiento se expone más ampliamente en la solicitud copendiente de Walter N. Alexander y Manfred Gans titulada "Chemical Process" (No. 498), Número seriado \_\_\_\_\_, depositada el 22 (o alrededor del 22) de julio de 1960.
- 10.
- 15.
20. El material de anhídrido maleico crudo puede contener hasta un 50 % aproximadamente de xileno, cuyo material puede mantenerse en depósitos de acumulación o almacenamiento, refinándose subsiguientemente o volviéndose a destilar para formar anhídrido maleico de grado específico. Durante la destilación, almacenamiento y sedimentación opcional del ácido crudo, puede formarse un duro depósito adherente. Después de la acumulación sustancial de depósito, la pieza particular del equi-
- 25.
- 30.



po ha de retirarse o aislarse del servicio y limpiarse.

- La invención queda tipificada por la limpieza de un recipiente de acero ordinario (o de
5. acero inoxidable), cilíndrico, grande y horizontal, usado para almacenar el anhídrido maleico crudo durante un período de varios días o semanas hasta que el depósito sólido ocupe aproximadamente del 10 al 20 % del volumen del depósito. Se retira el
  10. líquido del depósito y se lleva el residuo a una temperatura de unos 190° C usando un serpentín calentador suministrado con vapor de agua a una presión de 350 lpc y a una temperatura de condensación de 225° C aproximadamente. Luego se introdu-
  15. ce agua en el depósito ( mientras se continúa el calentamiento del serpentín) de manera que la temperatura del depósito sea de 100° C aproximadamente. El adherente depósito duro y sólido entra en dispersión o solución rápidamente en el agua, sin
  20. más agitación que la producida al introducir el agua y la inherente ebullición de la misma. Luego se desagua el depósito, pudiéndose lavar con agua a unos 100° C. Como resultado, el depósito se limpia en unas dos horas.
  25. Para retirar el líquido antes del calentamiento, puede desaguararse o, si las toberas de salida están obturadas, puede emplearse un sifón. Como variante, se hierve el líquido mientras se calienta el contenido del depósito.
  30. En una prueba comparativa, excepto sin

10  
259737



precalentar a 190° C, aproximadamente, repetidos lavados con agua caliente a 100° C no separan el sólido.

EJEMPLO 2.

=====

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que una serie de tuberías de acero usadas para transportar el anhídrido maleico crudo se mantiene a una temperatura de 185° C por lo menos por medio de una camisa de vapor de agua suministrada con este vapor a una presión de 300 lpc. Estas tuberías no muestran ningún ensuciamiento ni formación de depósitos sólidos y duros adheridos.

10. Si se interrumpe el flujo de líquido durante un tiempo de hasta unas diez horas, se sedimenta sólido, pero es rápidamente retirado cuando se reanuda el flujo.

15. En una prueba comparativa se repite el ejemplo 2, con la excepción de que el calentamiento de las tuberías se realiza por medio de un tubo de cobre que envuelve a las tuberías y es suministrado con vapor de agua a fin de mantener a las tuberías a una temperatura de unos 130 a 150° C. Las tuberías son gradualmente revestidas de sólidos duros adherentes, experimentándose una gran dificultad en la separación de tales sólidos.

20. El precalentamiento debe efectuarse a una temperatura de unos 185° C, por lo menos, siendo unos 200° C un límite superior práctico, aunque pueden usarse temperaturas superiores. El

25.

30.



25-137

agua se aplica cuando el sólido alcanza esta temperatura, pero es preferible un calentamiento a esta temperatura durante unos treinta minutos antes de añadir el agua.

5. Puede emplearse cualquier medio calentador adecuado, incluyendo una camisa o un serpentín calentadores (vapor de agua); naturalmente, deberá evitarse un calentamiento excesivo.

El depósito crudo se separa del acero
10. (incluyendo los tipos de acero ordinario e inoxidable) u otros materiales de construcción usados en las instalaciones químicas, cuyos materiales pueden resistir las temperaturas indicadas.

El agente azeotrópico acuoso puede ser
15. cualquiera que sea compatible con el sistema, incluyendo el xileno, tolueno e hidrocarburos análogos, o hidrocarburos halogenados u oxigenados que tengan una solubilidad y propiedades de destilación equivalentes.
20. Es realmente sorprendente que se pueda producir anhídrido maleico crudo con elevadas eficiencias y que el equipo en que aquél se almacena pueda limpiarse rápidamente y que el depósito de sólidos sobre las paredes de las tuberías que transporta este material crudo pueda evitarse, especialmente teniendo en cuenta la experiencia habida con depósitos extremadamente molestos de anhídrido maleico crudo, incluyendo el ácido fumárico, resinas y alquitranes, en las conducciones de transmisión o depósitos de almacenamiento.
- 25.
- 30.

269737



- En vista de las indicaciones precedentes, resultarán evidentes a un especialista en la materia variaciones y modificaciones de las mismas, que deberán incluirse en la invención, salvo las
5. que no entran en el ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

N O T A  
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la
10. práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de Patente
15. presentada en Norteamérica, No. de Serie 48.843, del 11 de agosto de 1960, acogiéndose 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 soli-
20. cita Patente de Invención por 20 años en España:  
" METODO PARA SEPARAR UN DEPOSITO DE ACIDO MALEICO  
" CRUDO SOLIDO "; caracterizándose por lo siguiente.

- 1ª.- Método para separar un depósito
25. de ácido maleico crudo sólido, que comprende el calentamiento de dicho depósito a una temperatura de unos 185° C por lo menos y seguidamente la dispersión del mismo en agua mantenida a una temperatura de unos 100° C, y la separación de la re-
30. sultante mezcla acuosa.

26 137



5. 2<sup>a</sup>.- Método para separar un depósito de ácido maleico, crudo sólido, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por que el depósito ha sido precipitado de una solución del mismo en anhídrido maleico sobre el equipo de acero.
10. 3<sup>a</sup>.- Método, según lo especificado en la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el depósito es sumergido en líquido durante la operación de calentamiento.
15. 4<sup>a</sup>.- Método para separar un depósito de ácido maleico crudo sólido, según lo especificado en la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el líquido es predominantemente anhídrido maleico.
20. 5<sup>a</sup>.- Método, según lo especificado en la reivindicación 4<sup>a</sup>, en el que el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura del orden de 185 a 200° C.
25. 6<sup>a</sup>.- Método que comprende hacer al ácido maleico crudo no adherente al acero, manteniendo el acero a una temperatura de unos 185° C por lo menos durante el contacto del mismo con una mezcla sobresaturada del ácido crudo y anhídrido maleico.
- 7<sup>a</sup>.- " Método para separar un depósito de ácido maleico crudo sólido" ; tal y como queda substancialmente descrito en la presente

269737



memoria.

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 Mayo 1961

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

GOMEZ ACEBO Y MODESTO