

289252



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 699-Spain.

289252

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la recuperación de anhídrico maleico"

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residentes en 2 Park Avenue, New York 16, N.Y., EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a la recuperación - del anhídrico maleico, subproducto, de los líquidos de desecho obtenidos en la preparación de anhídrido ftalico por oxidación catalítica de hidrocarburos y, más especialmente se relaciona con un procedimiento

5.

289252



- 2 -

- en el que se utiliza orto-xileno, como material de -
partida, y la mezcla de oxidación se trata para recu-
perar por lo menos el 90% del anhídrido ftálico en
forma de condensado, después de lo cual el gas efluen-
te se lava con agua para dar una solución que contie-
ne ácido maleico en una concentración equivalente al
7,5 % de anhídrido maleico, añadiéndole anhídrido ma-
leico bruto obtenido oxidando catalíticamente benceno
para dar un licor que contenga ácido maleico en una-
proporción equivalente al 40% aproximadamente de an-
hídrido maleico, deshidratando la mezcla resultante,
para producir anhídrido maleico bruto, tratando 100-
partes de este producto bruto con alrededor de 0,2 a
3 partes de un material ácido energético (la proporción
se calcula como 100 % de ácido sulfurico) a práctic-
amente la temperatura de ebullición de la mezcla, du-
rante 1 a 12 horas aproximadamente, y fraccionando a
continuación el material resultante, para obtener an-
hídrido maleico tipo "según especificaciones".
5. La fabricación del anhídrido tállico por la -
oxidación catalítica de hidrocarburos, es un procedi-
miento comercialmente importante. Se forman también
pequeñas cantidades de anhídrido maleico, pero co -
rrientemente la recuperación del mismo no resulta -
económica y por lo que se sabe, no existe método al-
guno para recuperar el anhídrido maleico en las con-
diciones de acuerdo con las especificaciones, y de -
modo económico. Esto resulta especialmente cierto -
cuando se utiliza o-xileno como material de partida,
dado que el producto contiene aldehído toluílico -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- entre otras impurezas. La técnica se enfrenta con el problema de proporcionar un método comercialmente interesante de recuperación del anhídrido maleico, subproducto de los mencionados procedimientos con anhídrido ftálico, especialmente los que emplean oxileno como material de partida.

- Los descubrimientos asociados con este invento y relativos a la solución de los problemas antes citados, y los objetivos conseguidos de acuerdo con el invento tal como luego se describe, comprenden el proporcionar: Un procedimiento para recuperar anhídrido maleico según especificación, partiendo de líquido acuoso de lavado obtenido por el lavado de gas efluente de una mezcla de reacción de oxidación de ácido ftálico, después de separar por condensación alrededor del 98 %, como mínimo, de anhídrido ftálico de la mezcla, procedimiento que comprende el tratar la mezcla acuosa ácida citada, que contiene ácido maleico, en una concentración equivalente a hasta alrededor del 20 % de anhídrido maleico, y prácticamente exenta de material ftálico sólido, con anhídrido maleico bruto, hasta que la concentración de ácido maleico se eleva a un equivalente de, como mínimo, 35 % de anhídrido maleico; el deshidratar la mezcla resultante, para obtener anhídrido maleico bruto; el tratar éste prácticamente a la temperatura de ebullición, con un agente ácido enérgico, en una cantidad del orden de 0,2 a 3 parte calculado como ácido sulfúrico al 100%, por 100 partes de anhídrido maleico bruto, durante un tiempo comprendido entre 1 a 12 horas aproximadamente.



- te (usando con preferencia un equivalente de 1 mol de H_2SO_4 por mol de aldehído presente en el grupo CHO , y - fraccionándolo luego y recuperando anhídrido maleico- del tipo según especificación; un procedimiento en el
5. que el gas anhídrido ftálico efluente, contiene aldehído toluico, el líquido de lavado obtenido del mismo - contiene ácido maleico equivalente a 7,5 % aproximadamente de anhídrido maleico, y este líquido se utiliza para lavar el efluente gaseoso de anhídrido maleico,-
10. obtenido por la oxidación de benceno, para proporcionar un líquido resultante que contiene ácido maleico en una cantidad equivalente al 40% aproximadamente de anhídrido maleico; un procedimiento en el que el agente de tratamiento es ácido sulfúrico de 95 a 100 %; -
15. un procedimiento en el que una parte del ácido se utiliza por 100 partes de anhídrido maleico, y el periodo de tratamiento es de 4 horas aproximadamente; un procedimiento en el que se utiliza naftaleno como material de partida para obtener el anhídrido ftálico, y
20. otros objetos que resultarán evidentes a medida que se describen detalles o características de este invento a continuación.

El dibujo adjunto es una representación esquemática del tipo preferido de aplicación de este invento.

25.

Para indicar mas completamente todavía la naturaleza de este invento, figuran a continuación ejemplos en los que las partes y porcentajes son ponderales, respectivamente, salvo indicación en contrario,-

30. debiendo tenerse presente que estos ejemplos se ofrecen



solo como aclaratorios y no limitan en modo alguno el alcance del invento.

EJEMPLO DE COMPARACION A - Se oxida catalíticamente orto-xileno, de modo conocido, para producir -

- 5. anhídrido ftálico, y la mezcla resultante se hace pasar a través de un "hay barn" en el que se separa por condensación por lo menos el 98 % de anhídrido ftálico, que se retira. El gas efluente resultante, se hace pasar por la tubería 10 al interior de la torre 11 del dibujo adjunto, en la que se lava y purifica con agua introducida por el conducto 12. El gas lavado, pasa al exterior por el tubo de salida 13, Si se desea, el agua de lavado puede hacerse circular nuevamente por la torre 11, por medios convencionales (no representado).
- 10. Cuando el agua de lavado ha llegado a una concentración de ácido maleico, equivalente, aproximadamente, a 7,5 % de anhídrido maleico, se hace pasar por la tubería 14 a la torre 15 en la que se utiliza para lavar gas de una instalación de obtención de anhídrido maleico, introducido por la tubería 17. El gas de alimentación en la instalación para anhídrido maleico, es benceno, y se convierte en anhídrido maleico, de modo conocido, Toda la mezcla de reacción de la instalación de anhídrido maleico, puede hacerse pasar, por la tubería 17, o si se desea, la mezcla puede hacerse pasar a través de un medio de condensación parcial, en el que se condensa del 50 al 60% de anhídrido maleico, que se separa, y únicamente el gas efluente circula por la tu
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- bería 17. El gas agotado de la torre 15, pasa al exterior por la tubería 16. Cuando el líquido de la torre 15 ha llegado a una condensación de ácido maleico aproximadamente equivalente a 40 % de anhídrido maleico, se hace pasar por la tubería 18, a un aparato de destilación 19 en el que se deshidrata. Con preferencia esto se realiza en presencia de un agente azeotrópico, tal como xileno o anisol, de modo conocido. El agua desprendida, se elimina por la tubería 20 y el anhídrido maleico bruto resultante se hace pasar por la tubería 21 al recipiente 22 en el que se mantiene a la temperatura de ebullición, durante 4 horas, y luego, por la tubería 24, pasa a la columna fraccionadora 25. El residuo se desecha por la tubería 27. El producto se obtiene como destilado de cabeza, por la tubería 26 y tiene un punto de solidificación de 52,7°C, un olor pronunciado a aldehído toluíco y una muestra fundida del mismo tiene un color correspondiente a un "A.P.H.A." de número 20 en la escala Hazen. Es un producto insatisfactorio, que no se ajusta a las especificaciones comerciales.

- EJEMPLO 1 - Se repite el procedimiento del ejemplo comparativo A, excepto que el anhídrido maleico bruto del recipiente 22, se trata con una parte de ácido sulfúrico (concentración 98%) por 100 partes de anhídrido maleico bruto, durante 4 horas a la temperatura de ebullición, antes de la destilación. La destilación se realiza en una columna de 15 platillos teóricos, o a una presión de 90 mm de mercurio, como en el ejemplo A. Se obtiene, con buen rendimiento, un producto



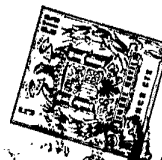
tipo especificación. Su punto de solidificación es -
de 52,75°C; no tiene olor a aldehído toluíco, y su -
color corresponde a un A.P.H.A. de número 10.

- EJEMPLO 2 - Se repite el procedimiento del ejemplo 1,
5. excepto que el material de partida para la reacción-
del anhídrido ftálico, es naftaleno, y se consigue,-
con buen rendimiento, un anhídrido maleico análogo -
tipo especificación.

10. Se consiguen resultados comparables a los an-
teriores, con distintas modificaciones entre ellas -
las siguientes. Las ventajas de este invento son mas
adecuadas cuando se utiliza un material de partida -
de o-xileno para el proceso de oxidación de anhídri-
do ftálico, o sea, un producto que proporcione un ma-
15. terial crudo de pronunciado olor a aldehído toluíco,
Sin embargo, pueden usarse para este objeto, otros -
materiales de partida conocidos. Puede utilizarse -
cualquier medio conocido para fraccionar por lo menos
el 98% de la mezcla de reacción de anhídrido ftálico,
20. antes del lavado. Con preferencia, el lavado del gas
efluente del anhídrido ftálico, se realiza de tal mo-
do que el líquido acuoso acumula una concentración -
de anhídrido maleico equivalente a aproximadamente,-
hasta alrededor del 7,5 % de anhídrido maleico; des-
25. de luego, las concentraciones inferiores pueden apro-
vecharse, pero introducen problemas indeseables de -
deshidratación o de manejo. Pueden usarse concentra-
ciones más elevadas, de hasta alrededor del 20% o -
aproximadamente, de anhídrido maleico, pero resultan
30. difíciles de manejar ya que al aumentar la concentra-



- ción puede precisarse la filtración u otros tratamien-
tos para eliminar sólidos o lodos molestos. El anhí-
drido maleico obtenido del gas efluente de la prepa-
ración de anhídrido ftálico, se mezcla con otro anhí-
drido maleico obtenido de un hidrocarburo adecuado -
5. que tenga más o menos átomos de hidrocarburo. La pro-
porción de este último anhídrido maleico, puede ser -
del orden de 84 partes o más, hasta al rededor de 60
partes, por 100 partes de anhídrido maleico producto
obtenido, del tipo según especificación.
10. Se prefiere obtener una concentración tan ele-
vada como sea posible de ácido maleico en el produc-
to de alimentación del deshidratador, y también el -
deshidratar con la mayor rapidez y eficiencia asequi-
bles, con la mínima formación de ácido fumárico. Con
15. diferencia, el material de partida para la deshidrata-
ción es de una concentración equivalente a 35 % de -
anhídrido maleico, y el límite superior se establece
por la solubilidad del anhídrido maleico en la solu-
ción. Puede utilizarse para la deshidratación del áci-
do maleico al estado de anhídrido maleico, cualquier-
medio conveniente, Si se desea, puede utilizarse la -
concentración preliminar en vacío. La proporción de -
agente de tratamiento utilizada al tratar el ácido -
20. maleico, es del orden de 0,2 a 3 partes de anhídrido
maleico puro, calculado al estado de ácido sulfúrico
al 100%. Con preferencia, el ácido es, prácticamente-
de una concentración de 95 a 100%, con objeto de re du-
cir al mínimo la introducción de agua en la corriente,
25. pero pueden usarse porcentajes algo superiores (ácido
sulfúrico fumante) lo mismo que ácidos equivalentes -
- 30.



- tales como ácido fosfórico y similares. El tratamiento se realiza prácticamente a temperaturas de ebullición a las presiones ordinarias, y el periodo de tratamiento puede estar comprendido entre 1 y 12 horas aproximadamente. Los productos crudos de grado inferior precisan condiciones de tratamiento más rigurosas. - El fraccionamiento del producto crudo, puede realizarse de cualquier modo conveniente, con preferencia a presiones reducidas.
- 5.
10. Un producto azeotrópico de ácido sulfúrico - de punto de ebullición elevado y de una concentración -del 98,5%, es susceptible de emplearse como agente de tratamiento, lo mismo que los ácidos equivalentes.
- Desde luego es sorprendente que el material tipo especificación, pueda obtenerse de un subproducto bruto de anhídrido maleico, especialmente el obtenido partiendo de orto-xileno como material de partida, en una instalación para anhídrido ftálico, de acuerdo con este invento. Cuando no se precisan todas
- 15.
20. las ventajas de este invento, este producto bruto - puede tratarse directamente sin mezclar con el otro anhídrido maleico, y se obtienen resultados perfeccionados.
- En vista de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán la facilidad de introducir variaciones y modificaciones, se trata de abarcarlas todas dentro del invento, excepto cuando no están comprendidas en el campo de las reivindicaciones siguientes.
- 25.



N O T A 20.1252

- Descrita suficientemente la naturaleza del -
invento, así como la manera de realizarlo en la prác-
tica, debe hacerse constar que las disposiciones an-
teriormente indicadas son susceptibles de modifica-
ciones de detalle, en cuanto no alteren su principio
fundamental. También se hace constar que el invento-
corresponde a una solicitud de patente presentada en
EE.UU. de América, con fecha 21 de junio de 1962 bajo
el número 204.277, 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 solicita Patente de
Invención por 20 años, en España: "Procedimiento pa-
ra la recuperación de anhídrido maleico", caracteri-
zándose por lo siguiente:
- 1ª. "Procedimiento para la recuperación de -
anhídrido maleico", tipo especificación, caracte-
rizado por partirse del líquido acuoso de lavado obteni-
do lavando el gas efluente de una mezcla de reacción
de oxidación de anhídrido ftálico, después de sepa-
rar por condensación por lo menos el 98% del anhídri-
co ftálico de la mezcla, y porque comprende el tra-
tar la mezcla acuosa citada que contiene anhídrido -
maleico, en una concentración equivalente a 20% apro-
ximadamente de anhídrido maleico, y prácticamente -
exento de material ftálico sólido, con anhídrido ma-
leico crudo, hasta que la concentración de ácido ma-
leico se eleva a un equivalente de 35 % de anhídrido
maleico; el deshidratar la mezcla resultante para -



2 252

5. obtener anhídrido maleico crudo; el tratar éste, -
prácticamente a la temperatura de ebullición, con -
un agente ácido enérgico en una proporción del or -
den de 0,2 a 3 partes aproximadamente calculada como
ácido sulfúrico 100 %, por 100 partes de anhídrido-
maleico crudo, prácticamente equivalente a una molé-
cula de H_2SO_4 por molécula de aldehído presente, -
durante un periodo del orden de 1 a 12 horas, y -
fraccionándolo luego y recuperando el anhídrido ma-
10. leico tipo especificación.

2ª. Procedimiento según reivindicación 1, -
caracterizado porque el gas efluente del anhídrido
ftálico, contiene aldehído toluico y el líquido de -
lavado obtenido del mismo, contiene ácido maleico -
15. en una proporción equivalente a 7,5 % de anhídrido-
maleico aproximadamente, y este líquido se utiliza
para lavar el gas efluente de anhídrido maleico, ob-
tenido por la oxidación de benceno para dar un líqui-
do resultante que contiene ácido maleico en una pro-
20. porción equivalente al 40% de anhídrido maleico apro-
ximadamente.

3. Procedimiento según reivindicación 2ª, ca-
racterizado porque el agente de tratamiento es ácido
sulfúrico de 95 a 100%.

25. 4ª. Procedimiento según reivindicación 3ª, -
caracterizado porque se usa una parte ácido por 100-
partes de anhídrido maleico, y el periodo de trata-
miento es de unas 4 horas.

30. 5ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, -
caracterizado por utilizarse naftaleno como material



28 2252

de partida para la obtención del anhídrido maleico.

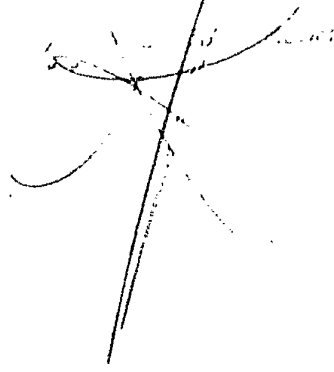
5. 6ª. "Procedimiento para la recuperación de an-
hídrido maleico", tal y como queda substancialmente -
descrita en la presente memoria e ilustrado en los ad-
juntos dibujos.

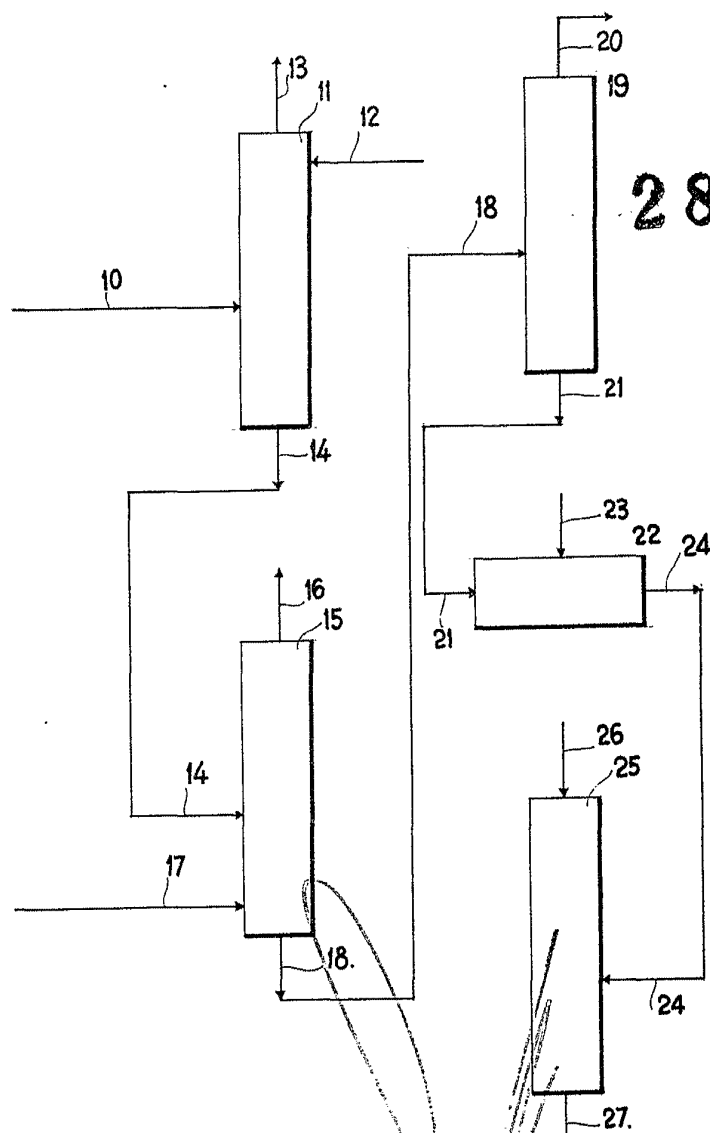
Esta memoria consta de 12 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

21 JUN 1953





289252

MADRID DE 24 FEB 1936.
HALCON INTERNATIONAL, INC.

