

341



PATENTE DE INVENCION

PC 836.

341720

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LOS
LICORES RESIDUALES EN LA FABRICACION DE
ANHIDRIDO FTALICO".

Solicitante: PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
entidad francesa, residente en 16,
Avenue Matignon, Paris-8e, Francia.

La invención, resultado de los
trabajos de los Señores Paul JUSTON y Pierre
GUILLERMARD, se propone un procedimiento de tra-
tamiento de las aguas residuales de la fabricación
5. de anhídrido ftálico, y más particularmente, el



341720¹³

tratamiento de las aguas residuales de la fabricación de anhídrido ftálico por oxidación en fase vapor del ortoxileno.

5. En la oxidación del ortoxileno en fase vapor, se obtiene como producto principal anhídrido ftálico junto a cierto número de otros productos secundarios.

10. Según ciertos procedimientos para recuperar el anhídrido ftálico, se hacen pasar los gases que salen de los hornos de catálisis a un disolvente o a agua, o bien a una solución acuosa del producto que se trata de preparar.

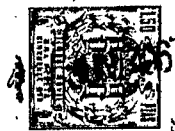
15. Según otros procedimientos, se condensa una parte del anhídrido ftálico y se someten los gases restantes a una extracción por agua. En ambos casos, se recoge, después de la colecta del anhídrido o del ácido ftálico, una solución acuosa contentiva de diferentes compuestos tales como: ácido maleico, ácido citracónico, aldehídos, cetonas, ftalida y otros derivados.

20.

A partir de esta solución, no se pueden recuperar los diferentes productos sino muy difícilmente. Con gran frecuencia, se arrojan al vertedero soluciones contentivas de hasta un 40 % de ácido maleico.

25. Por una parte, sería de interés poder recuperar los diferentes productos; por otra parte, las soluciones constituyen subproductos molestos.

30. La solicitante ha hallado un procedimiento para tratar de manera sencilla y económica las aguas residuales de la fabricación del anhídrido ftálico



341720

para retirar de ellas compuestos de valor, y a fin de arrojar aguas residuales mucho menos cargadas en compuestos químicos perjudiciales para la fauna y la flora de los ríos y de las zonas que rodean las fábricas.

5.

La invención se propone un procedimiento de tratamiento de las aguas residuales de la fabricación del anhídrido ftálico, procedimiento que implica esencialmente por lo menos una operación de extracción del ácido citracónico bajo forma de anhídrido por deshidratación y anhidrización con ayuda de un disolvente que posee un punto de ebullición inferior a 140°C, la separación de la solución de anhídrido citracónico de con el residuo, y la recuperación de dicho anhídrido por destilación del disolvente.

10.

15.

La invención se propone asimismo el ácido y el anhídrido citracónicos extraídos de las aguas residuales por el procedimiento, así como el ácido y el anhídrido maleicos exentos o prácticamente exentos de ácido o de anhídrido citracónico y obtenidos por el procedimiento descrito.

20.

Según una variante del procedimiento, se concentran las aguas residuales ricas en ácido maleico, se separa por cristalización una parte del ácido maleico, se someten los licores restantes a una deshidratación y anhidrización por caldeo en presencia de un disolvente que presenta un punto de ebullición inferior a 140°C, se separa la solución de anhídrido citracónico, y a partir de ésta, se recu-

25.

30.

341720



para el anhídrido citracónico expulsando el disolvente por destilación.

5. Otra forma de realización del procedimiento consiste en hacer sufrir a los licores residuales un tratamiento de isomerización del ácido maleico en ácido fumárico, en separar el ácido fumárico, en someter después la solución restante a la operación de deshidratación y anhidrización por caldeo en presencia de un disolvente que posee un punto de ebullición inferior a 140°C, en recoger la solución de anhídrido citracónico y en recuperar el ácido citracónico a partir de dicha solución.

10. Según una variante, se transforma, por neutralización parcial, el ácido maleico contenido en la solución residual en maleato ácido de sodio, se separa dicho maleato, se acidifican las aguas madres, y se somete el licor restante a la deshidratación por caldeo en presencia de un disolvente de un punto de ebullición inferior a 140°C, se recoge la solución de anhídrido citracónico, y se recupera el ácido citracónico a partir de la citada solución.

15. Daremos a continuación, a título ilustrativo y en modo alguno limitativo ejemplos cifrados de realización del procedimiento objeto del invento.

EJEMPLO 1

20. Se utilizan como producto de partida 5 litros de un licor residual de la fabricación del anhídrido ftálico por oxidación del ortoxileno y

30.

341720



5 litros de benceno. La solución residual contiene por litro:

- 5. ácido ftálico 24,5 g.
- ácido maleico 302 g.
- ácido citracónico 46,6 g.
- ácido fumárico 2,9 g.
- ácido benzoico 3 g.

- 10. Se opera en un aparato de destilación azeotrópica constituido por un reactor calentado eléctricamente o por circulación de vapor, equipado con un dispositivo de agitación, con un vertedor, con un condensador de reflujo y con un dispositivo que permite el reciclado del disolvente después de la condensación y la separación del agua arrastrada.
- 15. En el curso de la destilación, el agua de la solución y el agua de deshidratación del ácido citracónico son arrastradas por el benceno. Cuando no destila ya más agua, se enfría y se sifona la capa bencénica que contiene la totalidad del ácido citracónico bajo la forma de anhídrido, que se recupera por destilación.
- 20.

Se recogen así 3.402 g de agua. A partir de la solución bencénica, se recuperan 184 g de anhídrido citracónico, o sea 214 g de ácido.

- 25. Se vuelve a tomar, con agua, el residuo formado por 1.745 g de cristales que comprenden los ácidos maleico, ftálico y un poco de ácido fumárico. El agua disuelve el ácido maleico. Se filtra y se trata la solución para anhidrización del ácido maleico.
- 30. En estas condiciones, se recoge un anhí-

341720

13 JUN 1961



drido maleico de buena calidad con un rendimiento teórico del 84 %, con respecto al ácido maleico presente en las aguas residuales alimentadas.

EJEMPLO 2

5. Se utiliza un recipiente de 10 litros equipado con un dispositivo de vaciamiento inferior, con caldeo eléctrico, con un condensador descendente que comunica con un matraz receptor, y con una toma de vacío. En este recipiente, se introducen 5
10. litros de solución residual de la fabricación de anhídrido ftálico. La composición de la solución es la siguiente:

	Acido ftálico	24,7 g/l
	Acido maleico	302,8 g/l
15.	Acido citracónico	46,6 g/l
	Acido fumárico	2,9 g/l
	Acido benzoico	3 g/l

Se concentra la solución a la décima parte de su volumen aproximadamente, calentando a una
20. temperatura inferior a 60°C bajo una presión comprendida entre 50 y 60 mm de mercurio.

En el matraz receptor, se recogen 2,77 litros de agua. Después de enfriamiento y cristalización, se separan por secado al aire los cristales de ácido maleico impuro y las aguas madres. Se recogen así:
25.

- 1.709 g de cristales formados por 1.432 g de ácido maleico, 120 g de ácido ftálico, 75 g de ácido citracónico, 11,5 g de ácido fumárico y 7 g de
30. ácido benzoico.



341720

13 JUN 1957

- 418 g de aguas madres, que contienen 156,1 g de ácido citracónico, 76,6 g de ácido maleico, 8 g de ácido benzoico, y 2,5 g de ácido fumárico.
- En un recipiente de 3 litros equipado con una columna para destilación azeotrópica, se calientan hasta reflujo las aguas madres en presencia de 0,75 litros de benceno, durante 4 horas. Al terminar este período, se sifona la fase bencénica que contiene en disolución 126 g de anhídrido citracónico, determinado por dosificación.
- Tras eliminación del disolvente que se reciclará, se somete el anhídrido bruto a una rectificación bajo presión reducida. Después de una pequeña cantidad de cabezas constituidas en su mayor parte por anhídrido maleico y anhídrido citracónico, se obtienen 103 g de anhídrido citracónico que presenta todas las características del producto puro: punto de ebullición, grado, coloración Hazen.
- Las fracciones de cabeza, ricas en anhídrido citracónico serán sometidas ulteriormente a un nuevo fraccionamiento, lo que elevará el rendimiento de la operación.
- Las soluciones residuales de la oxidación del ortoxileno en anhídrido ftálico siguen conteniendo, junto a los compuestos citados más arriba, cierta proporción de anhídrido dimetilmaleico y de ftalida, por lo que éstos vuelven a hallarse en las fracciones de cola de destilación del anhídrido citracónico, de donde se pueden extraer fácilmente.
- Para el tratamiento de los cristales se

341720



opera como sigue:

5. En un recipiente de 10 litros, equipado para la destilación azeotrópica, se cargan los cristales húmedos, 1.709 g., y 3.000 g. de benceno. Se calienta hasta reflujo. Después de 6 horas de marcha, a 80°C, se recogen 75 g. de agua resultante de la separación por decantación. Tras enfriamiento de los reactivos contenidos en el recipiente, se sifona la solución bencénica, y se recogen después de la evaporación del benceno 64 g. de anhídrido citracónico.

10. Se someten a continuación los cristales que quedan en la disolución en 2.450 litros de agua de condensación, de modo que se obtiene una solución a 400 g/l. de ácido maleico. Se separan por filtración los productos insolubles: ácidos fumárico, ftálico y benzoico.

15. Después de filtración sobre carbón activo, se introduce esta solución en la parte media de una columna de destilación por la que circulan vapores de ortoxileno, y el agua de disolución y el agua de deshidratación del ácido maleico son arrastradas por vapores del disolvente. Tras condensación y separación, éste vuelve al aparato. El anhídrido maleico formado es recogido en la base de la columna, desde donde se extrae periódicamente.

20. Al final de la operación, se recogen 2.603 g de agua que contienen 78 g de ácido maleico arrastrado. El anhídrido maleico bruto extraído representa 1.042 g de anhídrido determinado por dosificación, lo cual corresponde a un rendimiento de transformación

25.

30.

341720



de 93,2 %, habida cuenta de las pérdidas en el agua, condensada. Después de destilación, se recogen 930 g. de anhídrido maleico puro, lo cual representa un rendimiento del 83 % con relación al ácido presente en los cristales después del lavado. El núcleo de la destilación, esto es, un 96,7 % de la masa destilada presenta un punto de solidificación superior a 52°C. El análisis ha revelado la ausencia de anhídrido citracónico, y sólo indicios de ácido benzoico.

10. EJEMPLO 3

Se introducen, en un recipiente provisto de un mecanismo de agitación, de un vertedor inferior y de un dispositivo de caldeo y enfriamiento, 10 l. de soluciones residuales de la fabricación del anhídrido ftálico por oxidación del ortoxileno, y que contienen:

15.	Acido ftálico	15,8 g/l
	Acido maleico	319 g/l
	Acido citracónico	51,4 g/l
20.	Acido benzoico	5 g/l

Se calienta progresivamente la carga en presencia de catalizador de isomerización del ácido maleico en ácido fumárico. Se mantiene 2 horas a 95°C y después se enfría para hacer cristalizar el ácido fumárico formado.

Tras secado al aire, se obtienen 2.830 g. de ácido fumárico en bruto y 7,800 litros de aguas madres, que contienen:

25.	Acido maleico	135 g
30.	Acido fumárico	222 g

341720



Acido citracónico 510 g
 Acido benzoico 46 g

5. Se concentran las aguas madres bajo una presión reducida, y, a continuación, tras enfriamiento y cristalización, se deja secar al aire el residuo. Se obtienen así 1.300 g de concentrado líquido que encierra la casi totalidad del ácido citracónico contenido en un principio y del ácido maleico no isomerizado.

10. Se somete este concentrado líquido a un tratamiento de destilación azeotrópica por el benceno hasta reflujo, para extraer el ácido citracónico bajo la forma de su anhídrido, según los ejemplos anteriores. Después de una destilación fraccionada del anhídrido bruto, se obtienen finalmente 358 g. de anhídrido citracónico puro. El rendimiento en anhídrido citracónico puro es del 81% con respecto al ácido presente en las soluciones tratadas.

EJEMPLO 4

20. A cuatro litros de soluciones residuales de la oxidación del ortoxileno en anhídrido ftálico cuya composición es la siguiente:

Acido maleico 311 g/l
 Acido citracónico 74,2 g/l
 Acido ftálico 14,7 g/l
 25. Acido benzoico 2,7 g/l

30. se añade lentamente y enfriando, 0,900 litros de lejía de sosa a razón de 600 g/litro. El maleato ácido de sodio precipita inmediatamente. Se deja enfriar durante algunas horas y después se dejan secar al aire los cristales formados, se lavan, se secan en estufa a 100°C.

341720

13



Se obtienen así 1.427 g de bimalato de sodio que da un 98,8 % de sal anhidra, lo que corresponde a un rendimiento de 95,2 % con relación al ácido maleico presente.

5. Se tiran las aguas de lavado de estos cristales.

En las aguas madres, o sea 3,600 litros, se vierten 175 g. de ácido sulfúrico concentrado. Este tratamiento tiene como finalidad liberar los ácidos distintos al ácido maleico y que habían sido parcialmente transformados en sales sódicas solubles. Se procede a continuación a la concentración de la solución bajo presión reducida y se abandona la masa restante a la cristalización.

15. Después de dejar secar, se obtienen, por una parte, 463 g. de cristales húmedos compuestos principalmente de sulfato sódico hidratado, y, por otra parte, 627 g. de concentrado líquido, que contiene:

	Acido maleico	55 g
20.	Acido citracónico	280 g
	Acido ftálico	23 g
	Acido benzoico	9 g

y aproximadamente 72 g. de sulfato sódico hidratado.

25. Se calienta el concentrado líquido hasta reflujo, con 1,100 litros de benceno. Se sifona la solución bencénica y después se destila. Se obtienen finalmente 197 g de anhídrido citracónico puro, lo que corresponde a un rendimiento de un 82 % con respecto al ácido citracónico presente en el concentrado, y de

30.

341720 13



un 77 % con respecto al ácido contenido en las soluciones aplicadas.

5. Gracias al procedimiento de la invención, se recuperan a partir de las aguas residuales productos de calidad habitualmente rechazados. Se puede así obtener, a voluntad:

- un anhídrido maleico puro : PF >52°C
- y que da un 99,6 - 99,8 % de anhídrido maleico, con un contenido en anhídrido citracónico inferior a 0,1 %,
- 10. - un ácido fumárico de un 99,8 %,
- un anhídrido citracónico compuesto por:
 - . anhídrido citracónico 98,7 %
 - . anhídrido maleico 0,008%
 - 15. . anhídrido dimetilmaleico 1,2

20. En los residuos o aguas madres, se podrán recuperar, si es necesario o si se desea, otros derivados, por los procedimientos habituales, que con frecuencia se simplificarán, debido al hecho de que se tratarán productos ya desembarazados de los ácidos maleico y citracónico.

25. Quede bien entendido que todas las modificaciones o variaciones en las modalidades de realización, habrán de considerarse como incluidas en el marco de la presente invención.

- N O T A -

30. 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

341720



- de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 13 de junio de 1966, bajo el número PV.65 208,
5. acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre : "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE
10. LOS LICORES RESIDUALES EN LA FABRICACION DE ANHIDRIDO FTALICO ", caracterizandose por lo siguiente:
- 1.ª.- Procedimiento para el tratamiento de los licores residuales en la fabricación de anhídrido ftálico, caracterizado porque comprende, por lo menos,
15. una operación de extracción del ácido citracónico, bajo la forma de anhídrido, por deshidratación y anhidrización, con ayuda de un disolvente que presenta un punto de ebullición inferior a 140°C, separación de la solución de anhídrido citracónico y recuperación
20. de dicho anhídrido por evaporación del disolvente; la separación de una parte del ácido maleico por concentración de los licores y cristalización de dicho ácido, y la extracción del ácido citracónico; la separación de una parte del ácido maleico bajo la forma de
25. maleato ácido de sodio, extracción del ácido citracónico, y recuperación del ácido maleico a partir de la solución de anhídrido; la isomerización en ácido fumárico del ácido maleico contenido, la cristalización del ácido fumárico y la extracción del ácido citracónico
30. sobre las aguas residuales.

341720



2ª.- "Procedimiento y tratamiento de los licores residuales en la fabricación de anhídrido ftálico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

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

Madrid.

13 JUN 1967

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN.

A. GOMEZ GARCIA Y MODA
Firmado: F. Hernández Ruiz