

535

memoria descriptiva

| | |
|----------|------|
| Int. Cl. | C07C |
|----------|------|

CLASE DE REGISTRO

Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

VEBA-CHEMIE AG.
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

466 Gelsenkirchen-Buer (Alemania)
Postfach 45.

OBJETO

"Procedimiento para la preparación de anhídrido de ácido maléico puro".

INVENTOR

Herbert HAFERKORN, alemán.

PRIORIDAD

Solicitud patente alemana P 24 11 101.1 del 8 de marzo de 1974.

1 La obtención técnica de anhídrido de ácido
maléico (MSA) se efectúa en general por oxidación catalítica
en fase de vapor de benzol o hidrocarburos de C₄ como buteno,
butadieno y butano. Los gases de reacción resultantes en ello,
5 después de abandonar el reactor se refrigeran hasta que se con-
dense el MSA, en lo que, sin embargo, la temperatura de sepa-
ración tiene que mantenerse considerablemente por encima del
punto de rocío para el agua contenida en los gases de reacción,
ya que en otro caso, a causa de la higroscopicidad del MSA se
10 produce una hidratación en ácido maléico (MS). A las tempera-
turas requeridas para la separación, en la mayoría de los ca-
sos por encima de 50° C, sin embargo, la presión del vapor
del MSA es tan alta que considerables cantidades del producto
permanecen en el gas de escape. Para evitar pérdidas, estos
15 gases de escape entonces se lavan con agua. En ello resulta
una solución conteniendo ácido maléico denominada agua ácida,
que puede enriquecerse hasta 30 a 50% de peso de MS. De estas
aguas ácidas también puede obtenerse MSA; por ejemplo, con
ayuda de un medio de arrastre, preferentemente una mezcla téc-
20 nica de xilol, las aguas ácidas primeramente se desaguan y
después se deshidrata el MS para formar MSA. En el caso de cau-
dales de paso mayores, la deshidratación adecuadamente se eje-
cuta en una columna de deshidratación de trabajo continuo. En
ello se conduce el agua ácida en la columna en contracorrien-
25 te a la corriente de vapor de xilol, tomándose el calor de
evaporación y el calor de deshidratación del vapor de xilol
con utilización simultánea del xilol como vapor portador pa-
ra la separación azeotrópica del agua. La columna, a este fin
30 está llena de anillos de Raschig o de fondos adecuados. El

1 producto retirado desde el sumidero de la columna de deshidra-
tación (MSA + xilol) se separa destilativamente en una colum-
na de destilación y seguidamente el MSA crudo, resultante en
5 puro.

La primera materia de máxima importancia,
para la obtención de MSA, es benzol.

10 Se ha demostrado que en columnas de deshi-
dratación explotadas continuamente, en tanto éstas se alimen-
ten con las aguas ácidas de instalaciones de oxidación de ben-
zol, después de breves tiempos de funcionamiento se manifies-
tan depósitos y precipitaciones a modo de alquitrán de un color
negro-castaño, que afectan al funcionamiento perfecto de la
columna.

15 Para evitar los inconvenientes descritos,
ya se había propuesto anteriormente utilizar columnas de des-
tilación con fondos de columna, en que están dispuestas abar-
turas con platillos de válvula móviles dispuestos en una jau-
la, estando redondeadas las aberturas a modo de un perfil de
20 Venturi.

Las mejoras por esta medida requieren más
elevados costes de inversión, puesto que una columna de deshi-
dratación, para evitar la corrosión, por lo menos en parte,
tiene que estar fabricada de material resistente.

25 El objeto del presente invento era encontrar
un adecuado procedimiento químico para impedir la producción
de tales depósitos en la columna de deshidratación.

30 En la investigación sobre la producción de
tales depósitos, se comprobó que la formación de depósitos in-

1 solubles en agua debe achacarse a un contenido, aunque redu-
cido, de benzo-quinona (BCh) en el agua ácida de las instala-
ciones de oxidación de benzol. El BCh se presenta como produc-
to secundario en la oxidación de benzol. Según las experien-
5 cias hasta ahora existentes, no puede impedirse totalmente la
formación de la benzoquinona (BCh). Principalmente la BCh re-
sulta en el agua ácida, mientras que en la fusión de MSA de-
be conseguirse una producción menor. Así las aguas ácidas pre-
sentan frecuentemente cantidades de BCh de 200 a 500 mg./l,
10 pero tampoco son una rareza mas altos contenidos de BCh.

Otras impurezas de las aguas ácidas, como
aldehidos, que están presentes usualmente también en concen-
traciones esencialmente mas altas (por ejemplo, de 5 a 10 g.
/l de agua ácida), por el contrario no producen depósitos in-
15 solubles en agua en la columna de deshidratación, como ha po-
dido comprobarse.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente,
que puede evitarse la formación de productos insolubles en
agua a modo de alquitrán en la columna de deshidratación,
20 cuando se conduce el procedimiento para la producción de MSA
puro a partir de soluciones acuosas de MS conteniendo BCh,
por elevación de la concentración de estas soluciones y sub-
siguiente deshidratación continua con ayuda de un medio de
arrastre, subsiguiente separación destilativa de la mezcla y
25 purificación del MSA, obtenido de manera conocida, de tal mo-
do que se añade a la solución acuosa de MS conteniendo BCh,
antes de la alimentación introducida en el grado de deshidra-
tación, ácido ftálico (PS) o su anhídrido en una cantidad de
30 0,1 a 2,0% de peso, preferentemente de 0,2 a 0,5% de peso

1 referido al contenido de MSA de la solución. Por la medida se-
gún el invento, puede hacerse funcionar una columna de deshi-
dratación a través de períodos esencialmente mas prolongados,
sin que se haga necesario interrumpir para la limpieza. El
5 PS añadido, en la columna, también se deshidrata y llega, co-
mo anhídrido de ácido ftálico (PSA) disuelto en el producto
del sumidero, finalmente a la destilación de MSA, donde queda
atrás PSA en el producto del sumidero, del que puede recupe-
rarse destilativamente para empleo renovado en las aguas áci-
10 das. La calidad del MSA puro obtenido no queda afectada. Tam-
poco se influya por la medida, según el invento, el caudal de
paso de aparatos existentes. Tampoco se necesitan modificacio-
nes aparativas de los procedimientos usuales.

15 En base de los ejemplos siguientes, debe ex-
plicarse mas detalladamente el procedimiento según el invento.

Ejemplo 1. (Perteneiente al estado de la
técnica:)

20 Para la deshidratación continua de aguas
ácidas se utilizó una columna de fondo de criba de laborato-
rio (según Aldershaw) con 15 fondos de 30 mm. de diámetro. Co-
mo sumidero de columna sirvió un evaporador de circulación
provisto de una varilla calentadora calentada eléctricamente,
de un contenido aproximado de 200 ml. que se cargó con una
25 mezcla de 70 a 80% de peso de MSA y de 30 a 20% de peso de xi-
lol técnico, compuesto de 22% de volúmen de o-xilol, 60% de
volúmen de m-xilol y 18% de volúmen de p-xilol. En la cabeza
de la columna, se habían instalado un refrigerador de refluo-
jo y un recipiente separador para xilol y agua de tal modo,
30 que el agua resultante podía extraerse continuamente. El xi-

1 loí resultante se condujo continuamente de nuevo hacia el fon-
do superior de la columna. Simultáneamente con el xilol con-
ducido de nuevo, llegó agua ácida por medio de una bomba do-
sificadora al fondo de columna superior. La calefacción en el
5 sumidero de la columna se reguló de tal modo que los vapores
producidos contuvieron suficiente energía térmica para cubrir
el calor de calefacción para las corrientes de líquido dosifi-
cadas adicionalmente, el calor de evaporación para el agua
(de las aguas ácidas) y la energía de disociación (MS MSA)
10 así como las pérdidas de calor (por irradiación). La dosifica-
ción adicional del agua ácida se reguló a 30 y 35 ml./hora.
De acuerdo con el producto resultante de MSA, discontinuamen-
te se extrajo una cantidad parcial desde el sumidero de la co-
lumna. La cantidad de xilol en el sistema se mantuvo constan-
15 te y eventualmente, por adición de pequeñas cantidades de xi-
lol fresco, se complementó, en la cabeza de la columna.

En los aparatos descritos se elaboró agua
ácida de la siguiente composición:

20 420 g MS/l
 600 mg BCh/l

El caudal de paso importó 32 ml. de agua
ácida/hora. Después de 2 horas de tiempo de marcha ya se ob-
servó una clara coloración de la pared de la columna en la par-
te central. Después de 17 horas de marcha se manifestó un atas-
25 co, que pudo eliminarse lavando con agua la columna. Sin em-
bargo, permaneció la coloración de la pared de la columna. Des-
pués de 37, 79, 122, 133 y 165 horas de tiempo de marcha, se
manifestaron renovadamente atascos que de nuevo pudieron eli-
30 minarse por lavado con agua. El revestimiento en la pared de

1 la columna se había extendido por toda la longitud de la columna y ya no permitía visibilidad alguna. Después de 198 horas de marcha se manifestó renovadamente un atasco, que ya no pudo eliminarse por lavado con agua.

5 Ejemplo 2. (Perteneiente al invento):

Los aparatos descritos en el ejemplo 1, bajo iguales condiciones de explotación, se cargaron con agua ácida que después de la adición de PS tenía la siguiente composición:

10 420 g MS/1
 2 g PS/1
 600 mg BCh/1

15 El paso de caudal correspondió al del ejemplo 1. Se presentaron atascos después de 11, 35, 108 y 195 horas de tiempo de marcha. Siempre se trataba de depósitos de colorados de ácido fumárico que pudieron eliminarse por lavados con agua. Aparte de una débil coloración de color castaño claro de la pared de la columna, la columna después del último lavado no mostró ninguna variación en comparación con el estado de la columna al comienzo del ensayo.

N O T A

25 La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

30 1.- Procedimiento para la preparación de anhídrido de ácido maléico puro, a partir de soluciones acuosas de ácido maléico conteniendo benzoquinona, por elevación de la concentración de estas soluciones y subsiguiente deshidrata-

1 ción continua con un medio de arrastre, subsiguiente separa-
ción destilativa de la mezcla y purificación del anhídrido de
ácido maléico obtenido, de manera conocida, caracterizado por-
que se agrega a la solución acuosa de ácido maléico contienien-
5 do benzoquinona, antes de la alimentación introducida en el
grado de deshidratación, ácido ftálico o su anhídrido en una
cantidad de 0,1 a 2,0% de peso, preferentemente 0,2 a 0,5% de
peso, referido al contenido de ácido maléico de la solución.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque se utilizan soluciones acuosas de ácido
maléico, conteniendo benzoquinona, que proceden de instalacio-
nes catalíticas de oxidación de benzol.

15 3.- "Procedimiento para la preparación de
anhídrido de ácido maléico puro".

Según se describe y reivindica en la presen-
te memoria descriptiva, la cual consta de siete hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

6 MAR 1975
CARLOS ROEB
P. R.
Fdo.: Pedro Melamoren

20

25

30