

Int. Cl.:	C07C

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE U. C. B., S.A., DE NACIONALIDAD BELGA, RESI
DENTE EN SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES (Belgica) 4, Chaussée
de Charleroi.

439296

S o b r e

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO MALEICO,
A PARTIR DE ACIDO MALEICO.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, calentando el último en presencia de un solvente orgánico, el cual comprende utilizar sulfolano como el solvente orgánico.

5.-

También está relacionada con un procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico en presencia de un solvente auxiliar, caracterizándose el procedimiento porque se hace uso de sulfolano como el solvente auxiliar.

10.-

En el contexto de la invención, por "ácido maléico", se entiende ácido maléico como tal, esto es, sólido o fundido, una mezcla de ácido maléico con anhídrido maléico o ácido maléico acuoso.

15.-

En la actualidad, se conoce ya el empleo de solventes auxiliares para la deshidratación de ácido maléico que se forma en las instalaciones industriales que producen anhídrido maléico mediante oxidación catalítica de hidrocarburos alifáticos o aromáticos en la fase de gas con mezclas gaseosas o de oxígeno molecular que contienen el

20.-

último. El propósito de utilizar un solvente auxiliar es producir condiciones de operación tales que la conversión de ácido maléico a ácido fumárico se reduzca al mínimo y/o que la eliminación de incrustaciones que se forman sobre las paredes del aparato de deshidratación se facilite y/o que se evite la formación de productos alquitranosos.

25.-

De esta manera, de conformidad con la Patente Francesa No. 1.317,308, la deshidratación de una solución acuosa de ácido maléico se efectúa en presencia de un solvente que hierve entre 160 y 200°C., consistiendo este

30.-

solvente de un éster alifático o de una cetona alifática ó alicíclica.

5.- En la Patente de los Estados Unidos No. 2,250,091 en la cual la deshidratación se lleva a cabo primero bajo presión y entre 160°C. y la temperatura de descomposición de anhídrido maléico y la mezcla de gas producida se expande después a fin de separar el agua, se hace uso de un solvente auxiliar que hierve por encima de 240°C., a saber: hidcarburos pesados, éteres, ésteres, ácidos orgánicos, 10.- anhídridos de ácido orgánico, sales fundidas y bisulfato de sodio.

En la Patente de los Estados Unidos, nº 2,166,556 se utilizan dos tipos de solventes al mismo tiempo, a saber: (a) un solvente que hierve sobre 200°C., esto es, ésteres, 15.- hidcarburos aromáticos opcionalmente clorados ó nitrados, éteres aromáticos y ácidos aromáticos: y (b) un solvente que hierve por debajo de 130°C, tal como los hidcarburos alifáticos clorados inferiores, los éteres alifáticos y los hidcarburos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos ligeros. 20.-

En la Patente de los Estados Unidos No. 2,832,802 se atomiza a 170°C, una solución acuosa de ácido maléico a un hidcarburo que hierve a 180-400°C.

25.- En la Patente Francesa No. 1.125.014, que se refiere a un procedimiento para separar y purificar anhídrido de diácidos orgánicos, particularmente anhídrido maléico, el anhídrido se disuelve en un solvente que es inmisible con el agua (ftalato de dibutilo o similares) y la solución de anhídrido se destila en presencia de un hidcarburo 30.- alifático saturado que hierve a una temperatura superior a

190°C.

En la Patente Francesa No. 1.321,417, se calienta ácido maléico a aproximadamente 160°C. con un agente azeotrópico, tal como xileno o anisol, opcionalmente en presencia de una masa de anhídrido maléico.

5.-

En la solicitud de Patente Holandesa No. 7,308-490, se hace uso de un líquido orgánico que tiene un punto de ebullición que excede en cuando menos 100°C. del punto de ebullición del anhídrido maléico, por ejemplo un residuo de la producción de ácidos orgánicos y anhídridos de ácido.

10.-

En resumen, por una parte, puede verse que en ninguna de las patentes descritas con anterioridad describe el empleo de sulfolano como un solvente auxiliar en la deshidratación de ácido maléico a anhídrido maléico. Por otra parte, todas estas patentes tienen en común el empleo de solventes auxiliares que son insolubles en agua. En contraste con los solventes mencionados, el sulfolano que se utiliza como el solvente de conformidad con la presente invención es soluble en agua. Su punto de ebullición a presión atmosférica es de 287.3°C. En el estado anhidro, su punto de fusión es de 28.68 sin embargo, el producto comercial está con la forma de un líquido que contiene aproximadamente 2% de agua y que tiene una densidad de 1.2614 a 30°C.

15.-

20.-

25.-

30.-

El sulfolano ha sido propuesto ya como un solvente de extracción para separar una mezcla líquida vaporizable de componentes orgánicos, los cuales componentes pueden, por ejemplo, ser mezclas de ácidos orgánicos mono- o policarboxílicos (ver las Patentes de los Estados Unidos Nos. 2,360,859 y 2,360,861). En el procedimiento de la presente invención, no se propone sin embargo, separar selectivamente

5.-

un ácido de una mezcla de ácidos mediante extracción con sulfolano, sino convertir el ácido maléico tan completamente como sea posible en anhídrido maléico mientras se forma la cantidad más pequeña de ácido fumárico posible, en el curso de la conversión. Esto también explica el por que el ácido maléico (o su anhídrido), no se menciona entre los ácidos orgánicos que pueden separarse mediante el procedimiento de estas dos Patentes de los Estados Unidos.

10.-

Además, de conformidad con la presente invención se ha descubierto, sorprendentemente, que el sulfolano acelera considerablemente la deshidratación de ácido maléico a anhídrido maléico sin incrementar significativamente la formación de ácido fumárico: como se verá en los ejemplos, el empleo de sulfolano como solvente auxiliar hace posible prácticamente duplicar la capacidad de producción del equipo para convertir ácido maléico en anhídrido maléico, proporcionando de esta manera una ventaja industrial considerable.

15.-

De esta manera, la presente invención proporcionan un procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, calentando el ácido maléico en presencia de un solvente orgánico, con la formación de una mezcla vaporizada de anhídrido maléico y agua, de la cual se recupera el anhídrido maléico, que comprende utilizar sulfolano como el ácido orgánico.

25.-

El ácido maléico utilizado como material de partida es ya sea ácido maléico substancialmente puro sólido o fundido, o una mezcla de ácido maléico y anhídrido maléico, o simplemente ácido maléico acuoso.

30.-

El empleo de sulfolano como solvente auxiliar en

el procedimiento de la presente invención proporciona una serie de ventajas que pueden resumirse como sigue:

- 5.- (a) el sulfolano tiene poderes notables de disolución para el ácido maléico, el ácido fumárico y el anhídrido maléico y para las resinas y los alquitranes que se forman en el transcurso del procedimiento de deshidratación.
- (b) éste disminuye la temperatura de licuefacción de los residuos.
- 10.- (c) debido a su punto de ebullición elevado, las pérdidas de sulfolano en el sistema son nulas o despreciables.
- (d) ya que el punto de ebullición del sulfolano es de casi 100 mayor que el del anhídrido maléico, no existe problema en la separación de estas dos sustancias mediante destilación.
- 15.- (e) el sulfolano no es inflamable.
- (f) el sulfolano no es corrosivo, lo cual hace posible emplear materiales de construcción ordinarios para el aparato, por ejemplo acero al carbón ordinario.
- 20.- (g) el sulfolano no es tóxico, lo cual es una ventaja sobre la mayoría de los solventes propuestos hasta ahora.
- (h) es completamente inerte al ácido maléico y al anhídrido maléico, en contraste con ciertos solventes, tales como ésteres, los cuales pueden reaccionar con ácido maléico y/o anhídrido mediante transesterificación.
- 25.- (i) evita la formación de incrustaciones en las superficies intercambio de calor, que es el problema principal encontrado en la deshidratación de ácido maléico, debido a que necesita la detención de la producción a fin de limpiar las superficies afectadas.
- 30.- (j) acelera considerablemente la velocidad de deshidrata-

ción del ácido maléico al anhídrido correspondiente.

5.- (k) finalmente, y sobre todo, su solubilidad en agua, hace posible utilizarlo en procedimientos continuos (sin detener la producción para propósitos de limpieza) en los cuales parte de la mezcla sufre de deshidratación (conteniendo ácido maléico, ácido fumárico, anhídrido maléico, resinas, alquitranes, residuos de catalizador de oxidación y similares) se extrae continuamente para tratamiento con agua, y después se filtra, proporcionando de esta manera un filtrado (solución acuosa de ácido maléico) que se regresa a la etapa de concentración, mientras que se separa la torta compuesta de residuos insolubles en agua (ácido fumárico, resinas, alquitranes, catalizadores y similares), del sistema. Ya que el sulfolano es soluble en agua, este acompaña el ácido maléico que contiene el filtrado de extracción acuoso y de esta manera se recircula directamente sin que tenga que sufrir destilación. El sulfolano, es por lo tanto, notablemente conveniente para emplearse en procedimientos continuos para la deshidratación de ácido maléico a anhídrido maléico, los cuales se describen, por ejemplo, en la Patente Belga No. 745,029 y en Patente Británica No. 40,528/73

10.-
15.-
20.-
25.- (l) debido a las propiedades ventajosas del sulfolano, éste puede también utilizarse en todos los procedimientos mencionados con anterioridad para substituir los solventes de punto de ebullición elevados que se utilizan en la presente, con vistas a prevenir la incrustación, combatir la formación de alquitranes, fluidizar los residuos y similares.

30.- La cantidad de sulfolano agregado depende esen-

cialmente del procedimiento de deshidratación utilizado. -
Por medio de unas cuantas pruebas preliminares, es muy fá-
cil determinar para un procedimiento dado, la cantidad más
adecuada de sulfolano. Como una regla, la cantidad de sul-
5.- folano que va a agregarse será por lo menos 2% en peso, -
referida a la cantidad de ácido maléico que va a deshidra-
tarse a anhídrido maléico, ventajosamente por lo menos 5%
y preferiblemente por lo menos 10%. El límite superior de
la cantidad de sulfolano que va a agregarse para la deshi-
10.- dratación de ácido maléico a anhídrido maléico, está dic-
tada, no por consideraciones técnicas, sino únicamente por
consideraciones económicas.

En el procedimiento de conformidad con la invención
para la preparación de anhídrido maléico de ácido maléico -
15.- mediante el calentamiento del último en presencia de sulfolano
el calentamiento se efectúa a una temperatura de aproximadamen-
te 100 a 210°C preferiblemente, de aproximadamente 120 a 200°C,
bajo una presión de aproximadamente 30 a 760 mm. de Hg, prefe-
riblemente de aproximadamente 60 a 200 mm. de Hg.

20.- Los ejemplos 1 a 3 muestran el efecto ventajoso del
sulfolano en la disolución de los residuos de la destilación,
la facilidad de separación mediante destilación del anhídrido
maléico obtenido a partir del sulfolano, y el efecto ventajoso
del sulfolano sobre la incrustaciones, mientras que los -
25.- ejemplos 4 a 7 son ejemplos no limitadores del empleo de sul-
folano, en los procedimientos para la fabricación de anhídrido
maléico a partir de ácido maléico.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra la potencia excelente del
30.- sulfolano para disolver y licuar el residuo de la destila

5.- ción que se forma en las instalaciones industriales para convertir ácido maléico en anhídrido maléico. Este residuo es aquel que se extrae de las plantas de deshidratación industriales cuando las últimas se atascan en un grado tal que no es posible ya continuar la operación; la operación del aparato se interrumpe entonces y el aparato se limpia.

La composición de este residuo es, por ejemplo, como sigue:

10.-	anhídrido maléico	26% en peso
	ácido maléico	25.2% en peso
	ácido fumárico + resinas	48.8% en peso

apariencia: substancia muy dura, color café oscuro, imposible de volver a fundir.

15.- Cuando se agrega 10% en peso de sulfolano a este residuo en un tubo de prueba, y la mezcla se calienta a 120°C se obtiene una mezcla fundida de viscosidad media que no se pega a las paredes del tubo de vidrio. Al enfriar aproximadamente 50°C, se solidifica pero fácilmente se vuelve a fundir por calentamiento.

20.- Ejemplo 2

Este ejemplo muestra los resultados excelentes obtenidos cuando se destila anhídrido maléico crudo a fin de separarlo del sulfolano.

25.- El anhídrido crudo utilizado contiene aproximadamente 98% de anhídrido maléico y aproximadamente 2% de ácido maléico (en peso).

30.- Se introducen primero 200 g. de sulfolano a un destilador de circulación con una capacidad de aproximadamente 1Kg. de anhídrido maléico, proveyéndose el destilador con una columna Odershow de diez placas, después de

lo cual se agregan 80 kg. de anhídrido maléico crudo, esto es 80 veces en volumen del destilador, en el transcurso de 200 horas, utilizando las siguientes condiciones de operación:

- 5.- presión: vacío de aproximadamente 120 mm. de Hg. (p.e. del anhídrido: aproximadamente 140°C.)
régimen de reflujo: 50/50
régimen de operación: aproximadamente 400 kg. de anhídrido maléico por hora.

- 10.- Cada 4 horas se tomó una muestra para determinar la coloración APHA. La coloración APHA, que después de 4 horas es de 150, disminuye progresivamente de manera que en la hora 200 de operación, es de únicamente de 15 APHA. Sin embargo, ya que la formación del residuo se in-

- 15.- incrementa en el curso de este período, se esperó que la coloración se incrementara y no disminuyera. Se concluye de lo mismo, que el sulfolano retiene las sustancias cromogénicas en solución. En el curso de este experimento, el punto de fusión del anhídrido separado, se midió periódicamente; éste es siempre superior a 52.4°C. Se detectan únicamente huellas de ácido maléico y el contenido de sulfolano, medido mediante cromatografía en fase de gas del producto resultante, es a lo sumo de 25 ppm.

- 20.- Cuando se estabiliza el anhídrido maléico así obtenido mediante redestilación, el sulfolano no puede detectarse ya mediante cromatografía en fase de gas, mientras que la coloración APHA ha descendido a menos de 10.

Ejemplo 3

- 25.- Efecto del sulfolano sobre las incrustaciones.
30.- Se utilizan tubos de prueba de grandes dimensiones

5.- en donde una barra de acero inoxidable roscada con un diámetro de 10 mm. se monta axialmente con la ayuda de un tapón de hule. El mismo residuo que se utilizó en el ejemplo 1, se introduce en cada tubo de prueba y se agregan cantidades variables de sulfolano. Cada tubo de prueba se calienta después a 120°C, bajo control termostático. El tubo roscado se extrae después regularmente del tubo y se deja drenar. Después de aproximadamente 100 minutos se alcanza un estado estacionario y se mide después el incremento de peso referido a la unidad de longitud sumergida. Los resultados obtenidos se dan en el siguiente cuadro:

C U A D R O

	<u>% en peso de sulfolano agregado</u>	<u>deposición de residuo en g./cm. de la barra</u>
15.-	1	0,72
	2	0,54
	5	0,36
	10	0,29
	20	0,21

20.- Ejemplo 4

Efectos del sulfolano en la velocidad de la deshidratación del ácido maléico.

25.- Este ejemplo muestra la ventaja de agregar sulfolano en el atrapamiento azeotrópico del agua mediante xileno, de conformidad con la Patente Francesa ya mencionada.

30.- Se funden tres moles de anhídrido maléico, a las cuales se agregan tres moles de ácido maléico, por medio de un manto eléctrico en un matraz de vidrio de dos litros provisto con un agitador de tipo de ancla y una disposición

de condensador-decantador.

La mezcla se calienta a 135°C., se introducen 100 ml. de oxileno y la mezcla se destila. El heteroazeotropeo se recoge mientras se mide la cantidad de agua formada como una función del tiempo, recirculándose la fase orgánica decantada. El siguiente cuadro muestra que la presencia de sulfolano incrementa la velocidad de deshidratación por un factor de 2.

<u>Prueba No.</u>	1	2	
10.-	Temperatura en °C	140-150	140-150
	Sulfolano (% en peso)	0	10
	Velocidad de deshidratación (moles de H ₂ O por hora)	1.42	2.83
15.-	Rendimiento de deshidratación a 160°C. después de 1 hora en %	35	70

Los siguientes tres ejemplos, ilustran el procedimiento de la presente invención, aplicados a procedimientos industriales conocidos:

Ejemplo 5

20.- En una instalación industrial para la producción de anhídrido maléico de ácido maléico, en donde se conecta un deshidratador destilador que tiene un volumen de trabajo de 3 m³ a un desflegmador en el cual se monta un condensador mantenido a 80°C., se introducen, por hora, en el 25.- destilador-deshidratador, por una parte, 500 kg. de anhídrido maléico crudo, que viene de los condensadores con aguas abajo del reactor para la oxidación catalítica de benceno anhídrido maléico y, por otra parte, 600 kg. de ácido maléico fundido (T = 135°C) que viene de un evaporador de capa delgada. Las operaciones del destilador-deshi- 30.-

5.- dratador son originalmente: temperatura de aproximadamente 135°C., y presión de aproximadamente 100 mm. de Hg. Sin embargo a fin de mantener el mismo régimen de producción por hora, es necesario que la temperatura se incremente progresivamente, y que la presión se haga descender en forma progresiva debido al atascamiento prolongado de las superficies de calentamiento. Cuando es necesario interrumpir la operación, la temperatura es de 145°C. y la presión es de 60 mm. de Hg.

10.- En ausencia de sulfolano, la instalación descrita anteriormente produjo en esta forma 85 toneladas de anhídrido maléico en 90 horas. Por otra parte, si se agregan inicialmente 80 kg de sulfolano (2.5% en peso con referencia a la carga total) al destilador-deshidratador, mientras que las otras condiciones de operación permanecen iguales, se logra una salida de 175 toneladas de anhídrido maléico en 185 horas.

20.- Sorprendentemente, a pesar del hecho de que la cantidad de producto resinoso se duplica cuando se utiliza el sulfolano, debido a que se produce prácticamente el doble de la cantidad de anhídrido maléico, las superficies de intercambio del calor del destilador-deshidratador están menos incrustadas de productos resinosos ya que los últimos se solubilizan por el sulfolano. De conformidad con la presente invención, se ahorra de esta manera, una operación de limpieza de dos, incrementando correspondientemente por lo tanto la capacidad de producción de la instalación.

25.- Ejemplo 6

30.- Este ejemplo describe el empleo de sulfolano en el procedimiento continuo de deshidratación de ácido maléico

ico anhídrido maléico, de conformidad con la Patente Belga No. 745.029.

5.- La figura 1ª de los dibujos anexos muestra una instalación diseñada para tratar 1000 moles de ácido maléico por hora (116 kg. por hora). Este ácido maléico obtenido mediante lavado con agua en un lavador 9, haciendo pasar el gas del reactor para la oxidación catalítica de benceno (no mostrada en los dibujos), está en la forma de una solución acuosa que contiene 450 g. de ácido por litro.

10.- De conformidad con la presente invención, se agregan 11,6 kg. de sulfolano al lavador 9, de manera que la relación en peso de ácido maléico a sulfolano es de 10:1 en la instalación. Ya que el sulfolano circula en un circuito cerrado, la cantidad del mismo permanece constante, 15.- La solución acuosa de ácido maléico y sulfolano se hace pasar a través de un tubo 10 al evaporador 1, en el cual se calienta a una temperatura de 135°C. a una presión de 550 mm. de Hg.

20.- El agua vaporizada escapa a través de un tubo 13 y se condensa en un lavador 2 barométrico conectado a una fuente de vacío (no mostrada) mientras que la mezcla restante de ácido maléico y sulfolano, que contiene ahora únicamente aproximadamente 1% de agua, se hace pasar en el fondo del evaporador 1, a una temperatura de aproximadamente 25.- 135°C. y se hace pasar a través de un tubo 14 a la parte superior de un segundo evaporador 3 de capa delgada.

30.- En el evaporador 3, en el cual el ácido maléico fundido se lleva progresivamente a una temperatura de 200°C., bajo una presión de 150 mm. de Hg., el ácido maléico se convierte en el grado de 90% en peso a anhídrido maléico

en la forma de una mezcla vaporizada de anhídrido maléico y agua, mientras que el 10% restante del ácido maléico no convertido fluye, junto con el sulfolano, en la forma de una fase líquida, al fondo del evaporador 3.

- 5.- Los vapores de agua y anhídrido maléico se hacen pasar a través de un tubo 15 a un condensador 4 operando a una temperatura de 80°C. El anhídrido maléico obtenido como el producto del procedimiento se recoge en un estado líquido en el fondo del condensador 4, al régimen de 900 moles por hora; su contenido de anhídrido maléico es de 99,5%, su contenido de ácido fumárico es prácticamente de 0, y su contenido de otras impurezas es de 0,4% en peso. El anhídrido maléico obtenido en esta forma se hace pasar a una columna de destilación (no mostrada) para la separación de las últimas huellas de impurezas y para estabilización.
- 10.-
- 15.-

- 20.- El vapor de agua que se escapa en la parte superior del condensador 4, se hace pasar a través de un tubo 16 a un lavador 5 barométrico conectado a una fuente de vacío (no mostrado) a fin de recuperar las huellas de anhídrido maléico atrapadas por los vapores de agua; la solución diluida acuosa de ácido maléico se recircula (ver a continuación).

- 25.- La fase líquida del ácido maléico y el sulfolano que fluye en la parte del fondo del evaporador 3, y que contiene, en solución, todas las impurezas acumuladas en la instalación, se mezcla con la solución de ácido maléico diluida, que viene del lavador 5 barométrico a través del tubo 12 y se recoge en un receptor 6. Este receptor opera a una temperatura de 30°C., y bajo una presión de 40 a
- 30.-

300 mm. de Hg. Como resultado de esta adición de una solución acuosa diluida, el ácido fumárico y las resinas se precipitan, y esta suspensión se extrae de 6 a través de un tubo 17 por medio de una bomba 7, y se suministra a través de un tubo 18 a un filtro 8. El filtro 8 está diseñado de manera que no interrumpa la operación continua de la instalación (circuito de filtración doble, no mostrado).

La torta del filtro, que contiene las impurezas acumuladas en el sistema (estas incluyen ácido fumérico y diversas impurezas que se originan de reacciones secundarias en el catalizador), se elimina de la instalación, mientras que el filtrado, compuesto de una solución acuosa de ácido maléico y sulfolano, deja el filtro a través del tubo 11 y se regresa intacto al lavador 9.

En comparación con el procedimiento de la Patente Belga No. 745.029, el procedimiento de la presente invención ofrece la ventaja de eliminar completamente el peligro de obstrucción de la instalación en los puntos críticos, particularmente en el fondo del evaporador 1, en el tubo 14 que conecta los evaporadores 1 y 3, y en el fondo del evaporador 3. Además, debido a las propiedades de disolución del sulfolano, las superficies de intercambio de calor de los evaporadores 1 y 3 permanecen limpias.

Debe notarse que puede haber una pérdida ligera de sulfolanos en la torta del filtro. Esta pérdida ligera puede hacerse buena mediante la introducción adecuada de sulfolano en cualquier punto de la instalación, preferiblemente en el lavador 9.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la aplicación del procedi-

miento de la presente invención al procedimiento de la Patente Británica No. 40.528/73, cuya instalación se muestra en la figura 2ª de los dibujos anexas.

5.- Un reactor de oxidación de benceno (no mostrado) produce 2000 moles de anhídrido maléico por hora, 1000 moles por hora de los cuales se condensan mediante enfriamiento de los gases en los condensadores (no mostrados) y 1000 moles por hora se recuperan en la forma de una solución acuosa de ácido maléico en el lavador 1. En el momento en que se pone en operación la instalación, se agrega sulfolano, de conformidad con la presente invención, en una cantidad tal que la concentración en el ciclo de lavado asciende a 45 g. por litro.

10.- Este lavador se alimenta en 3, mediante una solución acuosa recirculada que entra de los lavadores 7 y 18 barométrico. Esta solución acuosa contiene aproximadamente 75 moles por hora de ácido maléico recuperado y también 125 moles por hora de ácido maléico recuperados del circuito de drenaje 22, 23, 25, 26, 27, 29 y 3 (que, además, contiene sulfolano).

15.- Según se muestra en la figura 2ª, la solución acuosa que viene de los lavadores 7 y 18 barométricos sirve para disolver este producto drenado; después de la filtración, esta solución, que contiene 200 moles por hora de ácido maléico, se recircula al lavador 1, a través de los tubos 29 y 3.

20.- El evaporador 5 se alimenta de esta manera con una solución acuosa concentrada que contiene 450 g. de ácido maléico por litro y 45 g. de sulfolano por litro, a un régimen de 1200 moles de ácido por hora (1000 moles por hora

25.-

30.-

que vienen del lavado de los gases que salen de los condensadores de anhídrido maléico y 200 moles de ácido maléico por hora (125 + 75), que vienen de la recirculación en 3).

- 5.- El agua vaporizada de la solución acuosa de ácido maléico a una temperatura de 135°C. y a una presión de 500 mm de Hg en el evaporador 5, escapa a través del tubo 6 y se condensa en el lavador 7 barométrico, mientras que la mezcla de ácido maléico y sulfolano que contiene ahora únicamente 1% en peso de agua, pasa al fondo del evaporador a una temperatura de 135°C. y se hace pasar a través del tubo 11 al destilador-deshidratador 12.

- 15.- El último, que también recibe los 1000 moles por hora de anhídrido maléico que viene de los condensadores (no mostrados) a través del tubo 13, contiene un peso de mezcla de reacción que corresponde a 4 veces la cantidad por hora, en peso, de anhídrido maléico producido por el reactor, esto es 8,000 moles calculado como anhídrido maléico. El destilador-deshidratador opera a una presión de 135 mm. de Hg. y a una temperatura de 135°C. al inicio de la operación de la instalación, se agregan 43 kg. de sulfolano al destilador-deshidratador, de manera que, en el último, la concentración de sulfolano será de 5% en peso, con referencia al peso total de ácido maléico más anhídrido.

- 25.- El condensador 15 condensa, a una temperatura de 80°C., 2000 moles por hora de anhídrido maléico puro, de los cuales debe deducirse la pérdida del circuito de drenaje, que a lo sumo asciende a 1.5% en peso. El anhídrido maléico puro obtenido como producto de procedimiento se recoge en el estado líquido en el fondo del condensador 15

5.- a través del tubo 16; su contenido de anhídrido maléico es de 99,5% en peso, su contenido de ácido fumárico es de prácticamente cero y su contenido de otras impurezas es de 0.4% en peso. El anhídrido maléico obtenido en esta forma se hace pasar a una columna de destilación (no mostrada) para separar las últimas huellas de impurezas y para estabilización. El vapor de agua que se escapa en la parte superior del condensador 15, se hace pasar a través del tubo 17 al lavador 18 barométrico colocado a una fuente de vacío (no mostrado) a fin de recuperar las huellas de anhídrido maléico atrapadas por el vapor de agua; la solución acuosa de ácido maléico obtenida, se recircula directamente al lavador 1, o se utiliza preferiblemente para disolver el producto drenado del destilador-deshidratador 12, mediante el paso a través del tubo 24 al mezclador 23.

10.-
15.-
20.- La composición en peso de la mezcla de reacción contenida en el destilador-deshidratador, que depende de la velocidad de deshidratación y de la cantidad de drenaje efectuado en 22, asciende, en promedio, a través de la puzba a aproximadamente 4.75% de ácido maléico, aproximadamente 14.25% de ácido fumárico, aproximadamente 74% de anhídrido maléico, aproximadamente 2% de residuos resinosos y aproximadamente 5% de sulfolano.

25.- El producto drenado 22 se disuelve en el mezclador 23 bajo vacío y el material insoluble (ácido fumárico y residuos) se separan en el filtro 27, cuya torta se lava con agua que viene a través de 28.

30.- Con propósito de disolución en el mezclador 23, se hace preferiblemente uso de la solución acuosa de ácido maléico que viene de recuperaciones efectuadas en los lava

dores barométricos 7 y 18. A través de 29 y 3, se recirculan de ésta manera al lavador 1, 200 moles por hora de ácido recuperado (125 moles que vienen de la suspensión del producto drenado), 75 moles que vienen de los lavadores barométricos 7 y 18) más el sulfolano.

La torta del filtro constituye la pérdida sufrida en el procedimiento de la presente invención. Esta pérdida incluye el ácido maléico que no se ha extraído de la torta del filtro mediante lavado y el ácido fumárico que se formó de ácido maléico en el transcurso del procedimiento de deshidratación. Esta pérdida asciende a 1.5%.

Las ventajas obtenidas de conformidad con la presente invención a través de la adición de sulfolano son las mismas que aquellas que se mencionaron en el ejemplo 6, éste es, la supresión del riesgo de atascamiento de la instalación y el mantenimiento de las superficies de intercambio de calor limpias.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

1ª.- Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, caracterizado por comprender el calentamiento de ácido maléico en presencia de un solvente orgánico, con la formación de una mezcla vaporizada de anhídrido maléico y agua de la cual se recupera el anhídrido maléico, utilizandose sulfolano como el solvente orgánico.

2ª.- Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido maléico utilizado, es ácido maléico sólido ó fundido, substancialmente puro.

3ª Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª caracterizado porque el ácido maléico utilizado es una mezcla de ácido maléico y anhídrido maléico.

5.-

4ª Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª caracterizado porque el ácido maléico utilizado es ácido maléico acuoso.

10.-

5ª Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª caracterizado porque el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 a 210°C. - bajo una presión de aproximadamente 30 a 760 mm. de Hg.

15.-

6ª Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª caracterizado porque el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 120 a 200°C. - bajo una presión de aproximadamente 60 a 200 mm. de Hg.

20.-

7ª Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª caracterizado porque el peso del sulfolano utilizado según se refiere al peso de ácido maléico, es de por lo menos 2%.

25.-

8ª Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico a partir de ácido maléico, según la reivindicación 1ª caracterizado porque la preparación de anhídrido maléico, se lleva a cabo en una forma continua.

9ª PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ANHIDRIDO MALEICO, A PARTIR DE ACIDO MALEICO.

30.-

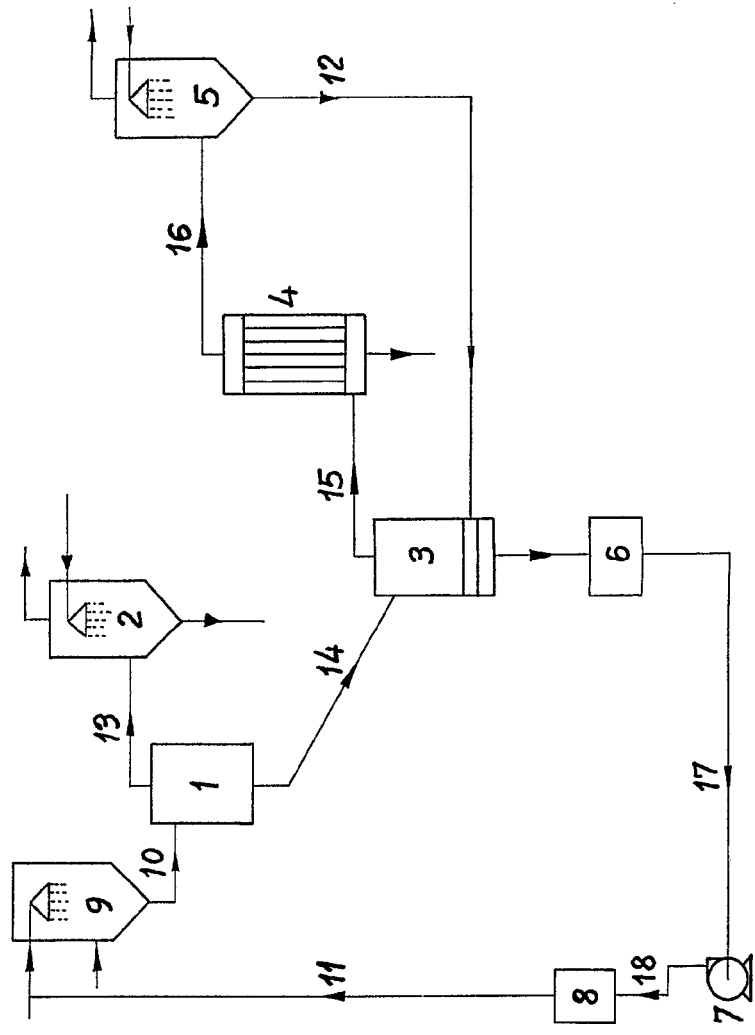
Según se describe en la presente memoria descrip?

tiva, que consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola de sus caras y enuncradas, acompañando dibujos.

Madrid, 10 de Julio de 1.975

A handwritten signature in black ink, consisting of several vertical and diagonal strokes, positioned to the right of the date.

FIG. 1



Escala variable
Madrid: JUN. 1975

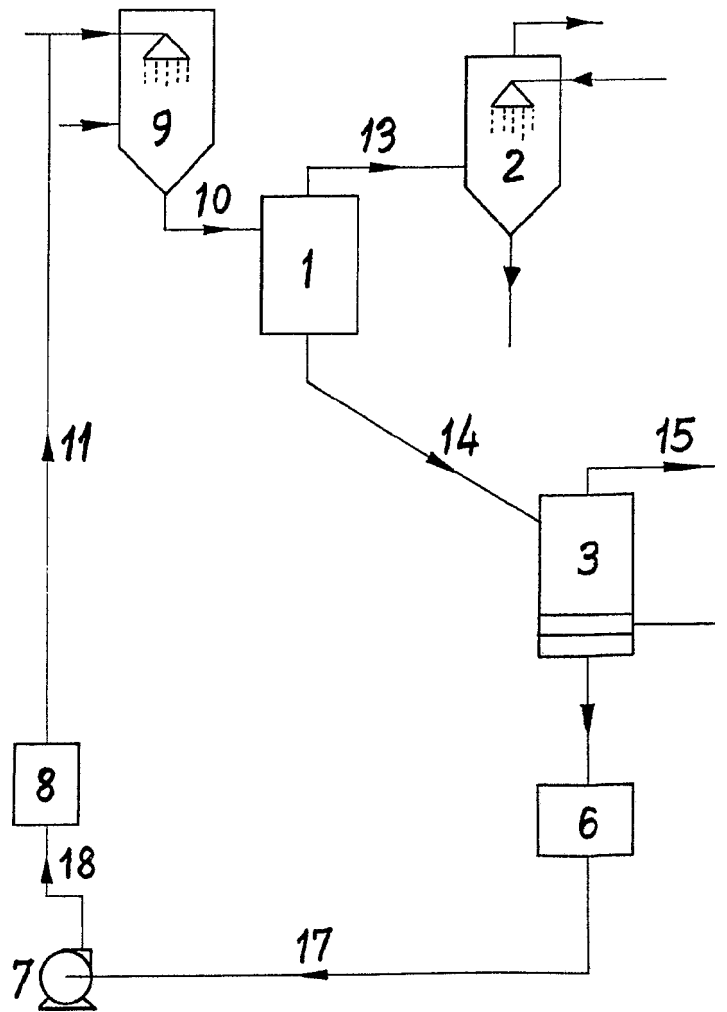
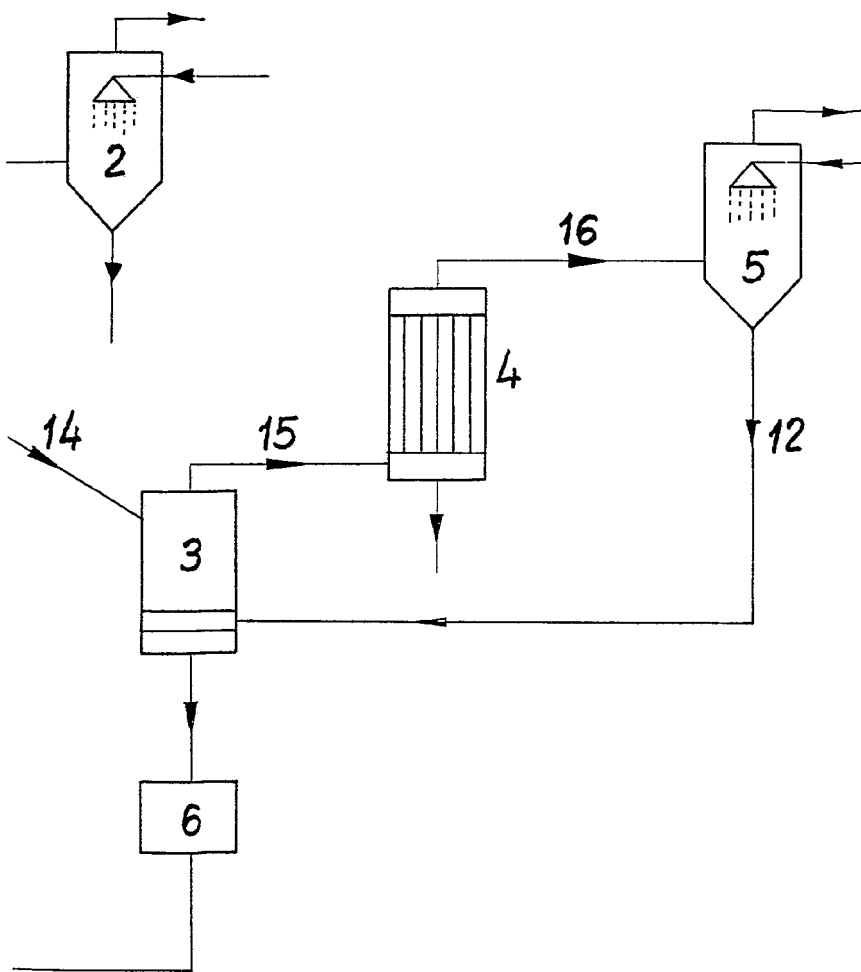
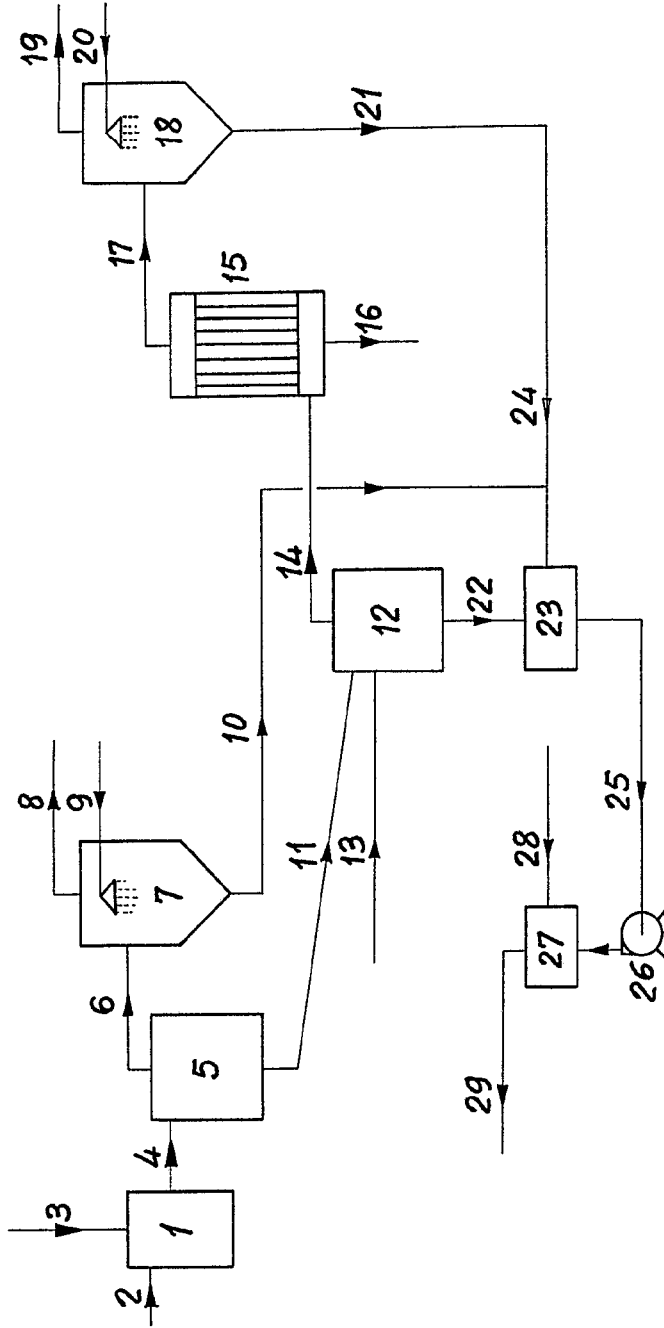


FIG. 1



Escala variable
Madrid: 11 JUL 1975

FIG. 2



Escala variable
Madrid: 10/15/5

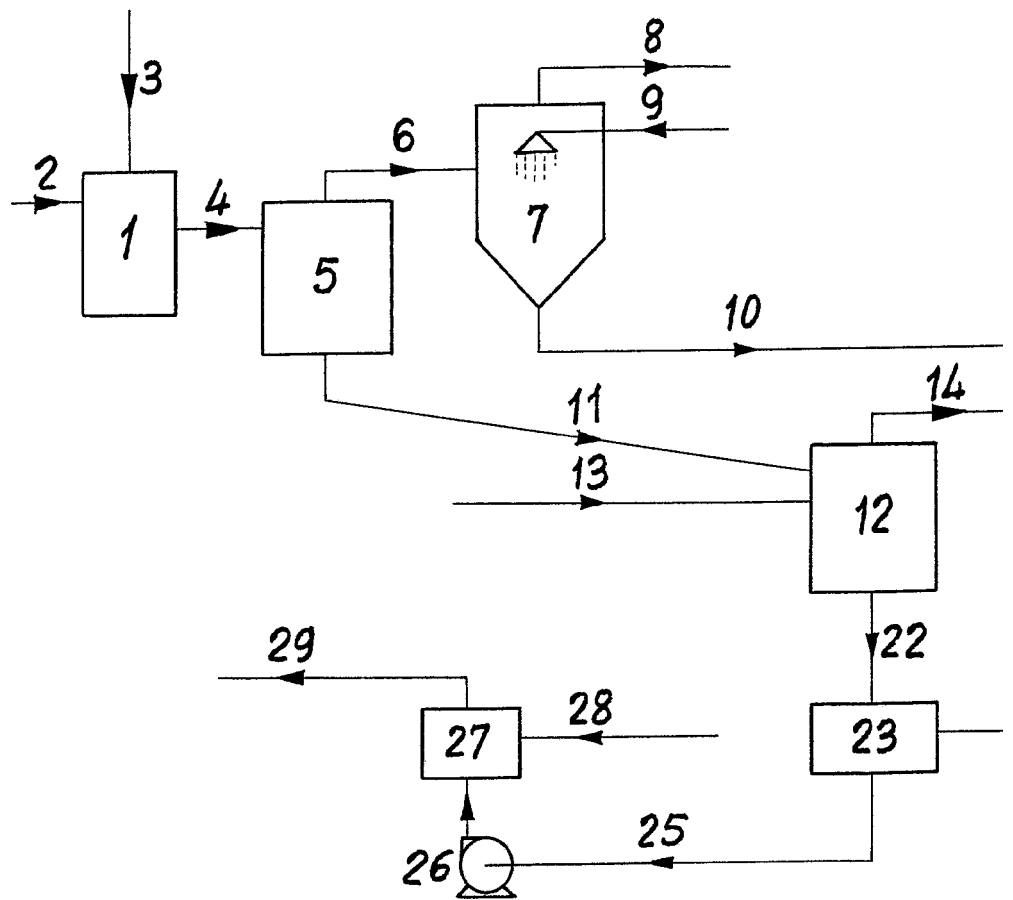
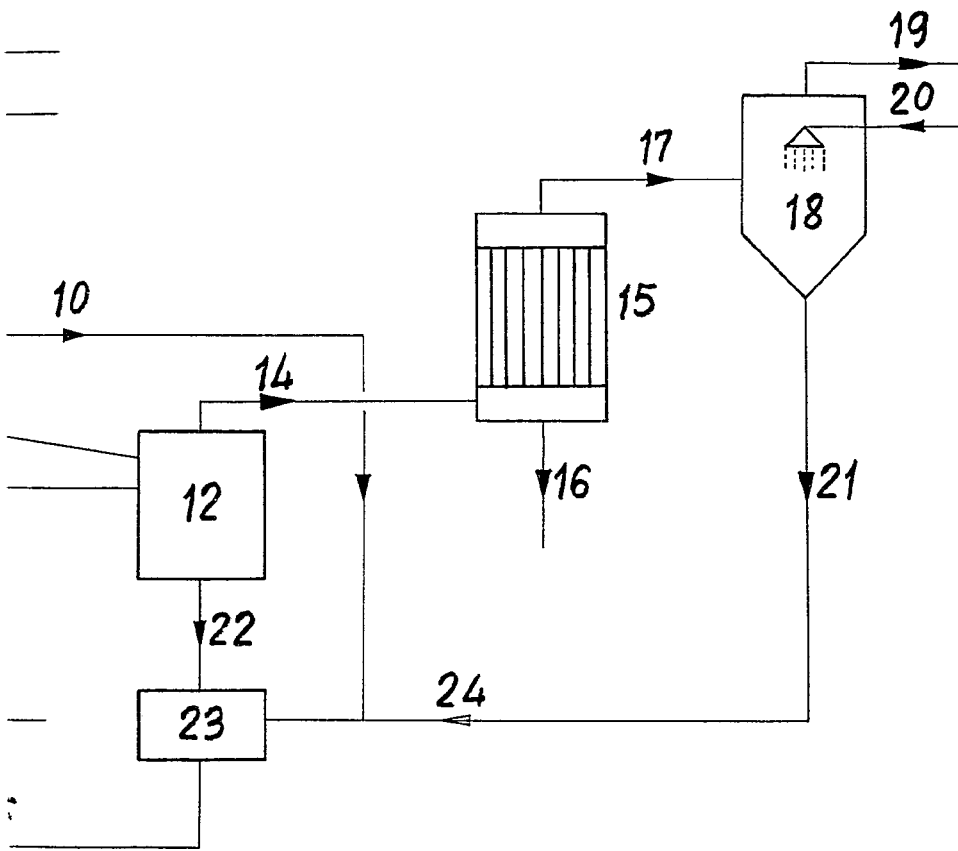


FIG. 2



Escala variable
Madrid: 11/10/75