

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 735**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10805657 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2595974**

54 Título: **Proceso mejorado para recuperar anhídrido maleico con un disolvente orgánico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.06.2016**

73 Titular/es:

**CONSER S.P.A. (100.0%)  
Piazzale Ezio Tarantelli, 100  
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**SIMOLA, FLAVIO;  
CASSARINO, SALVATORE y  
IOSCO, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

**MORGADES MANONELLES, Juan Antonio**

**ES 2 572 735 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado para recuperar anhídrido maleico con un disolvente orgánico

La presente invención se refiere a un proceso para la recuperación del anhídrido maleico de los gases producidos por la oxidación catalítica de hidrocarburo, n-butano o benceno, caracterizado por:

- a) Elevada eficiencia de la recuperación de anhídrido maleico
- b) Formación reducida de ácido maleico y ácido fumárico
- c) Mantenimiento reducido, gracias a que se evita la formación de depósitos sólidos en el absorbedor y en otros equipos relacionados

### ÁMBITO DE LA INVENCION

Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren, generalmente, a procesos y equipos para recuperar el anhídrido maleico, producido por la reacción de una mezcla gaseosa que contiene oxígeno molecular y un hidrocarburo, normalmente n-butano, aunque también en algunos casos benceno, sobre un catalizador adecuado. Más específicamente, las realizaciones se refieren a la recuperación del anhídrido maleico contenido en la mezcla gaseosa de reacción por absorción en un disolvente orgánico.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El anhídrido maleico es una importante materia prima utilizada en la fabricación de resinas alquídicas y resinas de poliéster insaturado. Asimismo, es un versátil intermediario para la síntesis química del butanodiol y del tetrahidrofurano. Se produce a partir de la oxidación parcial de hidrocarburos, típicamente n-butano, sobre un catalizador de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) contenido en un reactor de lecho fijo tubular o en un reactor de lecho fluido. En ambos tipos de reactor el calor exotérmico sustancial de la reacción se elimina mediante la producción de vapor.

Para reducir el riesgo de explosión, los gases efluentes de la reacción contienen normalmente solo una pequeña cantidad de anhídrido maleico, es decir de 0,6 a 1,2 por ciento por volumen, junto con otros componentes, principalmente nitrógeno y oxígeno residual, y subproductos de la oxidación, incluido monóxido y dióxido de carbono, agua, ácido acético, ácido acrílico y otras impurezas menores.

En el proceso convencional, utilizado por primera vez en las aplicaciones comerciales, el anhídrido maleico presente en concentraciones bajas en la corriente gaseosa que sale del reactor de oxidación, tras su adecuado enfriamiento y en algunos casos tras condensación parcial, se recupera mediante absorción en agua, donde se forma el correspondiente ácido maleico.

El proceso convencional presenta algunas grandes desventajas, como, por ejemplo, un rendimiento de recuperación bajo, debido a la conversión del ácido maleico a fumárico, un elevado consumo energético debido a la hidratación del anhídrido maleico a ácido maleico/fumárico y la posterior deshidratación a la forma anhídrido, una demanda discontinua de vapor, unos requisitos elevados de mano de obra y mantenimiento y la producción de gran cantidad de efluente de agua residual.

Se ha propuesto un proceso alternativo basado en la absorción de anhídrido maleico con la utilización de un disolvente orgánico.

Puede considerarse que la patente estadounidense 2.574.644 es la primera aplicación que menciona la utilización de un disolvente orgánico, en particular ftalato de dibutilo (DBP), como absorbente selectivo del anhídrido maleico. La patente explica que, gracias a la gran solubilidad del anhídrido maleico en el disolvente, incluso a baja temperatura, puede recuperarse el anhídrido maleico en una columna utilizando DBP como medio de absorción incluso en condiciones moderadas de temperatura y presión. Posteriormente se retira el anhídrido maleico del disolvente mediante desorción en condiciones de vacío y temperatura elevada.

La patente británica 727.828 y la patente estadounidense 2.942.005 se refieren al uso del ftalato de dibutilo para la absorción simultánea de una mezcla gaseosa que contiene anhídrido maleico y ftálico, de ambos anhídridos, seguido por desorción a vacío y separación de los productos mediante fraccionamiento (GB 727.828) o mediante cristalización (US 2.942.005).

Las patentes británicas 763.339 y 768.551 representan mejoras del sistema de recuperación de disolvente orgánico, en donde el disolvente rico se somete a dos operaciones de desorción consecutivas en condiciones controladas de presión y temperatura.

La patente estadounidense 3.818.680 describe la utilización de un anhídrido succínico sustituido con alqueno o alquilo como líquido de absorción en una columna con un número de platos teóricos de 5 a 15, a una temperatura de entre 65 a 125 °C.

La patente estadounidense 3.891.680 describe la utilización de ésteres de ftalato de dialquilo, con una presión de vapor inferior a DBP, capaces de evitar la pérdida de disolvente por arrastre de la columna de lavado de gases y del desorbedor por vacío. Los disolventes preferidos son del grupo de los ortoftalatos de dihexilo.

5 La patente estadounidense 3.948.623 se refiere a un proceso para separar el anhídrido maleico de una mezcla gaseosa por absorción en un disolvente orgánico alimentado a una columna de absorción, donde se elimina el calor de absorción a través del enfriamiento de una corriente recirculante de disolvente de la parte inferior de la columna y reciclado en una sección intermedia de la misma.

10 La patente estadounidense 4.071.540 divulga la absorción de anhídrido maleico mediante contacto a contracorriente en una columna, utilizando disolvente líquido formado por polimetilbenzofenonas.

La patente estadounidense 4.118.403 representa una aplicación adicional de los ésteres de ftalato, preferiblemente ftalato de dibutilo, como líquido de absorción, en donde la adición de cierta cantidad de anhídrido ftálico permite un mejor control de la temperatura en la parte inferior del desorbedor por vacío, evitando una descomposición excesiva del ftalato de dialquilo.

15

La patente estadounidense 4.314.946 se refiere a un proceso para recuperar el anhídrido maleico de los gases de reacción, utilizando un grupo diferente de disolventes orgánicos, específicamente ésteres de dialquilo de ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metiltetrahidroftálico o ácido hexahidroftálico.

20

La patente europea 0459543 divulga un proceso mejorado para recuperar anhídrido maleico con un disolvente orgánico, específicamente ftalato de dibutilo, caracterizado por una formación reducida de ácido maleico y fumárico debido a una eliminación sustancial del agua absorbida del absorbente enriquecido, mediante su desorción con un gas de baja humedad o poniéndolo en contacto con un absorbente de agua de diversos tipos, incluidas las zeolitas.

25

La patente china CN1062344 se refiere al uso de diferentes tipos de disolventes orgánicos, tales como éster de ftalato de dioctilo o lubricante desparafinado de refinería, para recuperar el anhídrido maleico de la oxidación catalítica de hidrocarburos.

30

Además, la patente japonesa JP5025154 enseña los usos de otro disolvente orgánico formado por 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno.

Las patentes estadounidenses 5.631.387, 6.093.835 y 6.921.830 consideran la eliminación de impurezas poliméricas acumuladas y otros contaminantes del disolvente recirculante, en la primera usando lavado con agua, en la segunda usando una solución alcalina acuosa y en la tercera mediante destilación bajo presión subatmosférica.

35

La solicitud de patente estadounidense 2009/0143601 presenta un proceso para evitar depósitos de ácido fumárico en la preparación de anhídrido maleico, en donde el disolvente orgánico, preferiblemente un éster de ftalato, se hidrogena catalíticamente antes de reciclarse en la columna de absorción.

40

La patente WO 2009/121735 también se refiere a un proceso para separar el ácido fumárico del líquido absorbente recirculante, mediante una precipitación controlada en sólido, mediante enfriamiento o mediante concentración evaporativa.

45

La mayoría de las patentes mencionadas aplicadas durante alrededor de 60 años no se preocupan por la técnica de absorción del anhídrido maleico en el disolvente orgánico, que se supone es una operación unitaria muy sencilla.

Las pocas excepciones son las siguientes:

50

- La patente estadounidense 3.948.623 explica que, a fin de mantener un perfil de temperatura adecuado en la columna de absorción, no es suficiente el enfriamiento del líquido absorbente enviado a la parte superior de la columna, tal y como se realizaba en los procesos de la técnica anterior. Es necesaria una eliminación adicional del calor: preferiblemente el calor se eliminará mediante un circuito de reciclaje de absorbente enfriado, retirando la corriente de líquido de la parte inferior de la columna, enfriando la corriente y a continuación reciclando el absorbente de enfriamiento resultante en la columna.

55

- La patente estadounidense 4.314.946 menciona brevemente bajo los ejemplos 1 y 3 que, con el propósito de enfriar el gas de reacción de dentro del absorbedor hasta 60-65 °C, que representa la temperatura adecuada del gas que sale del absorbedor para tener una recuperación eficiente del anhídrido maleico, la columna de absorción estará dividida en dos columnas en serie con un enfriador de gases entre ellas. Por supuesto, se trata de una solución compleja y costosa.

60

- Por otro lado, la patente europea 0459543 explica que el absorbente de líquido enriquecido, que contiene una cantidad no insignificante de agua, absorbida de los gases de la reacción de oxidación, antes de ser enviada a la

65

columna de desorción a vacío, donde se recupera el anhídrido maleico del absorbente líquido rico, debe someterse a un paso de secado.

5 A pesar de la falta de interés por este asunto en la bibliografía de patentes, de hecho, las cuestiones asociadas con la absorción en un disolvente orgánico, y más específicamente en ftalato de dibutilo, que es el disolvente orgánico más común e importante en las aplicaciones industriales, son un tanto complejas y presentan ciertos problemas e inconvenientes.

10 En primer lugar, el absorbente orgánico, aunque puede tratarse de un disolvente muy selectivo para el anhídrido maleico y bastante hidrofóbico (las solubilidades mutuas DBP-agua son muy bajas), aun así, se produce una moderada absorción de agua dentro del absorbedor. La absorción de agua en ftalato de dibutilo se produce en presencia de anhídrido maleico en fase líquida.

15 Bajo las circunstancias mencionadas anteriormente la absorción de agua en DBP no solo está controlada por las normas simples de equilibrio líquido-vapor. Se sabe que el contacto acuoso provoca la conversión de parte o de la totalidad del anhídrido maleico en ácido maleico. En este mecanismo también puede producirse una reacción secundaria deseable, que consiste en la isomerización concurrente de parte del ácido maleico en ácido fumárico. En conclusión, la absorción del agua en DBP y en presencia de anhídrido/ácido maleico no depende exclusivamente de la temperatura y la presión; otro parámetro igualmente importante es el tiempo durante el cual los dos componentes están en contacto.

20 Es importante tener en cuenta que el agua absorbida no solo provoca que parte del anhídrido maleico se convierta en ácido fumárico, es decir se produce una pérdida de producto, sino que también promueve los depósitos de sólidos de ácido fumárico, caracterizados por una solubilidad en agua o en disolventes orgánicos muy limitada, en las partes internas de las columnas, recipientes, intercambiadores de calor, bombas y tuberías de la planta. Por supuesto, dicha solubilidad depende de la temperatura, obteniéndose valores más bajos cuanto más baja sea la temperatura.

25 Un segundo aspecto de la técnica de la absorción del anhídrido maleico en un disolvente orgánico, se refiere al sistema de eliminación del calor.

30 El efluente de la reacción de oxidación se encuentra bien por encima de 400°C. Estos gases de reacción contienen normalmente solo una pequeña cantidad de anhídrido maleico, es decir de 0,6 a 1,2 por ciento por volumen, junto con otros componentes, principalmente nitrógeno y oxígeno residual, una cierta cantidad de n-butano no convertido y los subproductos de la oxidación, entre los que se incluye monóxido y dióxido de carbono, agua, ácido acético, ácido acrílico y otras impurezas menores. Antes de entrar en la columna de absorción para recuperar el anhídrido maleico, el gas producido por la reacción se envía a uno o más intercambiadores de calor, con producción de vapor de presión media y con precalentamiento del agua de alimentación de la caldera que corresponda, preferiblemente por debajo de 200°C, por encima del punto de rocío del agua producida en la reacción de oxidación y contenida en el aire fresco usado para la oxidación. Generalmente dicha temperatura se encuentra dentro del intervalo de 130 a 170°C.

35 En conclusión, el gas de reacción se caracteriza por un caudal de gas muy elevado (de 20.000 a 160.000 Kg/h en el caso de un reactor simple de anhídrido maleico comercial) y por una temperatura bastante elevada. Esto significa que la cantidad de calor a eliminar en el absorbedor para producir una recuperación eficiente del producto es muy elevada. La capacidad calorífica del disolvente fresco, salvo que se utilice una cantidad enorme y poco económica, no es suficiente para absorber la carga térmica necesaria.

40 Un tercer aspecto no contemplado en la técnica anterior se refiere a la hidráulica de las partes internas de la columna de absorción.

45 Normalmente representa un equipo de contacto típico gas/líquido, donde la relación volumétrica gas a líquido es extremadamente elevada. Los expertos en la técnica de diseñar este tipo de columna están familiarizados con las dificultades de alcanzar niveles elevados de eficiencia de absorción.

50 Un cuarto y último aspecto se refiere a la combinación absorbedor/desorbedor a vacío. De hecho, el disolvente de absorción enviado a la parte superior de la columna de recuperación de anhídrido maleico se utiliza en un circuito cerrado, donde se elimina el anhídrido maleico con el disolvente enriquecido en una columna recalentadora que funciona a muy baja presión. A pesar de la baja presión de este desorbedor y teniendo en cuenta la tendencia a la descomposición del DBP a temperaturas superiores a 200°C, resulta básicamente imposible eliminar completamente el anhídrido maleico del disolvente desorbido. Dicho disolvente pobre, tras su adecuado enfriamiento, se recicla en la parte superior de la torre de absorción. Lo cual significa que en el plato superior de la columna, el gas que sale por el plato que se encuentra debajo, en este punto prácticamente desprovisto o con un contenido maleico muy bajo, vuelve a entrar en contacto con una corriente de disolvente que aún contiene anhídrido maleico. Es un resultado lógico que dicho anhídrido maleico esté parcialmente desorbido del disolvente y que se pierda en el gas que sube a

la parte superior, normalmente enviado al oxidador térmico.

5 Como resultado final en el estado de la técnica, incluso aunque la eficiencia de eliminación del absorbedor fuera elevada, por ejemplo, utilizando un gran número de platos o utilizando una gran cantidad de disolvente, la eficiencia de recuperación general estaría siempre limitada por la separación de producto anteriormente descrita en el plato superior del absorbedor.

10 De acuerdo con los cuatro puntos descritos anteriormente, existe la necesidad de contar con un proceso y aparatos mejorados para la columna de absorción de anhídrido maleico en un disolvente orgánico, en donde se aumente el rendimiento general de recuperación y se reduzca la formación de depósitos de ácido fumárico.

## RESUMEN DE LA INVENCION

15 Es un objeto de la presente invención especificar un proceso mejorado y eficiente para la recuperación de anhídrido maleico de mezclas de reacción gaseosas, caracterizado por (i) una tasa elevada de recuperación del anhídrido maleico, (ii) una formación reducida de subproductos de ácido maleico y ácido fumárico y (iii) un mantenimiento reducido, gracias a que se evita la formación de depósitos sólidos en la columna de absorción y en otros equipos relevantes de la planta.

20 El objeto se consigue mediante un proceso que incluye los siguientes pasos:

25 (a) Alimentar la mezcla gaseosa de reacción a una temperatura de entre 120 a 200 °C a una columna de absorción, en donde el absorbedor incluye una zona de alimentación, una sección de absorción dispuesta encima de la zona de alimentación y una sección de desorción dispuesta debajo de la zona de alimentación.

30 (b) Recuperar el anhídrido maleico contenido en los gases de reacción de la zona de absorción de una columna de alta eficiencia, que está formada por: (i) una primera sección de enfriamiento de gases en donde se elimina el calor sensible y de absorción mediante el enfriamiento de una corriente de disolvente de recirculación, retirado mediante un plato de chimenea situado encima de la zona de alimentación, enfriado en un intercambiador de calor externo mediante agua de enfriamiento a temperatura controlada y reciclado encima de una sección de relleno, con una baja caída de presión y un tiempo de residencia del líquido bajo, (ii) una segunda sección de enfriamiento de gases situada encima de la primera, para eliminar de un 10 a un 30% del total de calor eliminado en las dos secciones de enfriamiento (C1,C2), mediante la recirculación de una corriente de disolvente rico (7) a través de un intercambiador de calor (22) usando agua de enfriamiento a una temperatura controlada, (iii) una sección de absorción principal, formada por platos de diseño especial, en donde los gases de reacción a una temperatura inferior a 90°C entran en contacto con una corriente de disolvente orgánico desorbido a vacío, pero que aún contiene una pequeña cantidad de anhídrido maleico, alimentado bajo condiciones controladas de corriente y temperatura, a un plato intermedio próximo a la parte superior de la columna de absorción, (iv) una sección de absorción final, formada por uno o más platos de diseño especial, en donde los gases de reacción, que llegados a este punto contienen una cantidad muy pequeña de anhídrido maleico, se lavan adicionalmente mediante una pequeña una corriente de disolvente orgánico, normalmente del 10 al 25% de la cantidad total de disolvente, que procede de la sección de lavado de disolvente de la planta, donde se utiliza agua desmineralizada para eliminar las impurezas acumuladas y alquitranes de polimerización, estando dicha una corriente de disolvente totalmente desprovisto de anhídrido maleico.

45 (c) Desorción del disolvente orgánico enriquecido que procede de la zona de alimentación mediante una corriente de aire caliente o de gas inerte caliente con una humedad baja, con el fin de eliminar por evaporación parte del agua contenida en el disolvente y para reducir la formación de ácido maleico y en particular de ácido fumárico. Una de las innovaciones de la presente invención es este desorbedor, que no se lleva a cabo en una columna al efecto, sino que se integra en las otras dos secciones, las zonas de alimentación y de absorción. Considerando el caudal de aire muy inferior en comparación con la mezcla gaseosa de reacción enviada a la zona de alimentación, esta sección de desorción tendrá un tamaño muy inferior, garantizando por lo tanto un tiempo de residencia de líquido muy inferior y una conversión de ácido maleico a su isómero de ácido fumárico muy inferior. Otra innovación de dicha sección de desorción por deshidratación consiste en la utilización de una corriente de aire reciclado en lugar de aire fresco, tal y como se describe en el punto (d) descrito a continuación.

50 (d) Desorción de la pequeña cantidad de anhídrido maleico contenida en la porción de disolvente orgánico que se prevé lavar con agua desmineralizada mediante una corriente de aire caliente y reutilizando el aire del desorbedor de la parte superior para deshidratar el disolvente rico, tal y como se ha descrito en el punto (c) anterior.

60 Otros aspectos y ventajas serán aparentes a partir de los siguientes dibujos, la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones anexas.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

65 La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso simplificado de la columna absorbedor-desorbedor para recuperar el anhídrido maleico de la mezcla de reacción, tal y como se describe en el resumen de la invención puntos (a), (b) y

(c).

La Figura 2 es un diagrama de flujo simplificado del proceso de la columna del absorbedor-desorbedor con el lavado de agua del disolvente para eliminar las impurezas acumuladas, tal y como se describe en el resumen de la invención puntos (c) y (d).

La Figura 3 es una variación de la integración, en donde, no solo la fracción de disolvente pobre que va a lavarse con agua, sino todo el disolvente pobre del desorbedor de vacío, se envía a un desorbedor por aire para recuperar la pequeña cantidad de anhídrido maleico disuelto.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la FIG. 1 se muestra un diagrama esquemático de la columna de recuperación de anhídrido maleico.

Los gases de reacción enfriados 1 a una temperatura entre 130 a 200 °C y a una presión de entre 130 y 250 KPa, que incluyen anhídrido maleico a una concentración de 0,6 a 1,2 por ciento por volumen, junto con otros componentes, principalmente nitrógeno y oxígeno residual, y con subproductos de la oxidación, tales como monóxido y dióxido de carbono, ácido acético, ácido acrílico y otras impurezas menores, entran en la zona de alimentación "F" de la columna de absorción 21 para la recuperación del anhídrido maleico en fase líquida por absorción en un disolvente orgánico selectivo. En aplicaciones industriales se utilizan comúnmente disolventes orgánicos selectivos, tales como ftalato de dibutilo.

A estos efectos se utilizan dos corrientes de disolvente separadas y diferenciadas. Una primera corriente 2 de disolvente de pureza muy elevada, sin anhídrido maleico y que representa de un 10 a un 25% del total de disolvente, se envía al plato superior de la columna. De esta manera se evita o al menos se minimiza la separación del anhídrido maleico del disolvente hacia el gas situado en la parte superior, que normalmente se envía a un oxidante térmico o, en algunos casos, se recicla parcialmente en la sección de reacción tras el adecuado lavado con agua y compresión, lo cual es una desventaja normal en un absorbedor con una sola alimentación de disolvente.

Se utiliza un solo plato o pocos platos en esta sección "Af", caracterizada por una relación gas/líquido muy elevada.

El relleno (por ejemplo, anillos, sillas, etc.) o relleno estructurado (por ejemplo, placas metálicas corrugadas de elevada eficiencia de fraccionamiento) no son adecuadas en esta aplicación para garantizar una transferencia de masa gas/líquido eficiente.

Pueden conseguirse resultados más elevados utilizando platos de fraccionamiento. Del grupo de platos, se prefiere el plato de campana de borboteo.

El gas pobre 4 de la parte superior de la columna está sustancialmente libre de anhídrido maleico y contiene principalmente gases inertes, una pequeña cantidad de hidrocarburos no convertidos y los subproductos de la oxidación.

Normalmente se disponen en un oxidador térmico para la conversión completa de los hidrocarburos residuales y del monóxido de carbono. En algunos casos, parte del gas pobre se recicla al reactor con el fin de recuperar la fracción de n-butano no convertido. En cualquier caso, también en el uso del proceso de reciclado de gases, la posible presencia de anhídrido maleico en los gases de reciclaje debe considerarse como una pérdida neta, puesto que los gases, que van a reciclarse en el reactor, necesitan una operación de lavado con agua, y la posterior eliminación del anhídrido maleico, para proteger al compresor de aire de riesgos de corrosión.

Resulta evidente que esta mejora, que es uno de los aspectos de la presente invención, puede aplicarse en beneficio tanto del proceso convencional de entrada única de aire y como del proceso de reciclado de gases.

Las condiciones del gas pobre son 60 a 75 °C de temperatura y alrededor de 110 a 200 Kpa de presión. Incluso si la baja temperatura fomenta la recuperación del producto, dicha temperatura no se considerará como un parámetro independiente, al tener dos limitaciones: (i) no puede alcanzar el punto de rocío del agua para evitar una gran condensación del agua dentro de la columna con consecuencias perjudiciales y (ii) la baja temperatura reduce la solubilidad del ácido fumárico del anhídrido maleico y puede provocar la formación de depósitos sólidos.

Debajo de la zona de absorción superior "Af", se muestra la zona de absorción principal "Am" en la FIG.1 como columna de platos debajo de la entrada de la corriente 3, que representa la corriente principal de disolvente, que representa entre el 75 y el 90% de la corriente total de disolvente. Incluso en esta sección se prefieren los platos al relleno al azar o al relleno estructurado. En esta sección pueden usarse incluso platos de campana de borboteo. Se prefieren los platos de válvula o perforados de diseño especial, diseñados para una distribución uniforme del líquido y un tiempo de residencia bajo.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la temperatura del interior de la columna no es una variable libre. En otras palabras, la temperatura de entrada del disolvente 3 debe estar estrictamente controlada proporcionando enfriamiento mediante agua de enfriamiento a una temperatura controlada y siempre evitando temperaturas excesivamente bajas.

5 Bajo la sección de absorción "Am", la FIG.1 muestra dos zonas de relleno (C1 y C2) que representan las secciones de enfriamiento.

10 Partiendo de la zona de alimentación "F" próxima a la una corriente 1, se encuentra una primera sección "C1" de enfriamiento de los gases en donde se elimina el calor sensible y de absorción mediante el enfriamiento producido por una corriente de disolvente de recirculación, retirado mediante un plato de chimenea situado encima de la zona de alimentación, enfriado en un intercambiador de calor externo 23 mediante agua de enfriamiento a una temperatura controlada y reciclado (corriente 8) de vuelta por encima de una sección de relleno. En esta sección se reduce la temperatura de los gases de reacción de 130-200°C a 70-85°C y más de la mitad del anhídrido maleico se transfiere de la fase gaseosa a la fase líquida. Por supuesto, se elimina una gran parte del calor general de esta sección. A diferencia de la sección de absorción superior, la corriente de líquido depende de la capacidad de las bombas de circulación. Por lo tanto, la relación líquido/gas es mucho más elevada que en la parte superior de la columna. Las partes internas tienen una pequeña caída de presión y se utiliza un tiempo de residencia del líquido bajo. Se prefieren los rellenos estructurados o rejillas metálicas con una capacidad de transferencia térmica elevada. Incluso en esta zona es importante reducir el tiempo de residencia del líquido. En el caso del intercambiador de calor externo 23 se prefiere la utilización de intercambiadores de placas compactas o de placas semi-soldadas a los intercambiadores en carcasa o tubulares tradicionales.

20 En principio, las mismas consideraciones son válidas para la segunda sección de enfriamiento "C2" que se muestra en la FIG. 1.

25 Aquí una fracción menor del calor sensible y de absorción se elimina a través del enfriamiento de una corriente de disolvente de recirculación, retirado mediante un plato de chimenea, enfriado en un intercambiador de calor externo 22 mediante agua de enfriamiento a temperatura controlada y reciclado (corriente 7) de vuelta encima de una sección de relleno. En esta sección, la temperatura de los gases de reacción se reduce a alrededor de 60-75 °C. En esta sección también se prefiere el relleno estructurado o rejillas metálicas con una capacidad elevada de transferencia térmica y, en el caso del intercambiador de calor externo 22, se prefiere la utilización de intercambiadores de placas compactas o de placas semi-soldadas a los intercambiadores tradicionales en carcasa o tubulares.

30 Según una realización de la presente invención, la utilización de una sección de enfriamiento doble, en lugar de una simple, según se describe en la patente estadounidense 3.948.623, presenta dos ventajas: en primer lugar la eficiencia de recuperación general es en cierta medida superior, en segundo lugar el control del perfil de temperatura, de importancia primordial para alcanzar una elevada eficiencia de recuperación y para reducir el tiempo y coste de mantenimiento, resulta mucho más sencillo. Tal y como se ha mencionado una temperatura demasiado elevada en el interior del absorbedor provoca una absorción pobre del anhídrido maleico y un índice de isomerización del ácido maleico a fumárico más elevado, mientras que una temperatura demasiado baja induce la formación de depósitos sólidos.

35 La última sección de la columna es la parte inferior "S" por debajo de la zona de alimentación "F", en donde el disolvente orgánico enriquecido 9, procedente de la zona de alimentación superior y que contiene la mayoría del anhídrido maleico recuperado de los gases de reacción, se extrae mediante una corriente caliente 5, con el propósito de eliminar por evaporación parte del agua absorbida en el disolvente del gas de reacción y para reducir el contenido en ácido maleico y, en particular, en ácido fumárico en el disolvente rico 6 producido en la parte inferior de la columna 21.

Puesto que la desorción de agua se mejora con la temperatura, un intercambiador de calor externo 24, que utiliza vapor de baja presión como medio de calentamiento, se encarga de mantener la temperatura entre 100 y 130°C.

55 En otra realización de la presente invención, el calentamiento puede producirse por recuperación de calor en lugar de mediante vapor, al recuperar el calor, por ejemplo, del disolvente pobre caliente que procede del desorbedor de vacío.

60 Se prefiere la utilización de intercambiadores de placas compactas o de placas semi-soldadas a los intercambiadores tradicionales en carcasa y tubulares, para reducir el tiempo durante el cual el ácido maleico contenido en el líquido que pasa a través del intercambiador pueda convertirse en ácido fumárico.

65 En esta sección (S) pueden utilizarse platos de válvula o perforados convencionales o relleno estructurado de alta eficiencia. De hecho, una mayor caída de presión en los platos en comparación con el relleno no afecta a la energía consumida por el compresor de aire del sistema de reacción, estando esta sección debajo del punto de alimentación

de los gases de reacción.

La presente invención introduce diferentes innovaciones en comparación con la patente europea EP0459543 existente sobre el asunto de la eliminación de agua de un disolvente enriquecido en anhídrido maleico.

En primer lugar, la desorción de agua no se realiza en una columna al efecto, sino que se integra en las otras secciones del absorbedor; cuanto más compacta y sencilla sea la configuración, junto con tamaño mucho más pequeño de esta sección de desorción en comparación con las secciones superiores de enfriamiento y absorción, debido a una corriente de aire muy inferior en comparación con la mezcla gaseosa de reacción enviada a la zona de alimentación, más se garantiza un tiempo de residencia del líquido inferior y por lo tanto una menor conversión de ácido maleico en su isómero ácido fumárico.

En relación con la FIG. 2 anexa, la presente invención introduce otra innovación en relación con la desorción por deshidratación que consiste en la utilización de una corriente de aire reciclado 10 en lugar de aire fresco. Más específicamente, tal y como se muestra en la FIG. 2, la corriente 14 representa el disolvente pobre que procede del desorbedor de vacío, en donde se separa el anhídrido maleico del disolvente orgánico en una columna de destilación que funciona en condiciones de presión subatmosférica. Dicho disolvente aún contiene, debido a la necesidad de limitar la temperatura en el fondo de la columna de vacío por debajo de la temperatura de descomposición del disolvente, normalmente ftalato de dibutilo, y cierta cantidad limitada, del 0,2 al 1 % por peso, de anhídrido maleico.

Tal y como se conoce en la técnica, mientras que la mayoría del disolvente pobre, representado como corriente 3, tras un enfriamiento adecuado a temperatura controlada, puede reciclarse directamente en el absorbedor 21, una parte, representada por la corriente 15, puede someterse a un tratamiento de lavado con agua 26, para eliminar las impurezas y alquitranes acumulados solubles en la corriente acuosa 12 dispuesto en una unidad de tratamiento de agua residual adecuada. Desgraciadamente, en la técnica anterior este lavado con agua eliminaba del disolvente y también la pequeña cantidad anteriormente mencionada de anhídrido maleico, que se transforma en ácido maleico, lo que representa una pérdida neta de producto y una carga orgánica adicional para la planta de tratamiento de aguas residuales.

En el proceso de la presente invención, la corriente de disolvente 15, antes de proceder con el tratamiento de lavado 26, se extrae con aire en una columna sencilla y de tamaño relativamente pequeño 25 para recuperar la cantidad de anhídrido maleico, que de lo contrario se perdería durante la etapa de lavado con agua.

El aire de desorción 5 tendrá el mismo caudal que el que es necesario para deshidratar el disolvente rico situado en la parte inferior del absorbedor de anhídrido maleico 21. El vapor superior 10 del extractor, formado principalmente por aire con una pequeña cantidad de anhídrido maleico y disolvente orgánico, se envía a continuación a la parte inferior del absorbedor de anhídrido maleico, donde se recuperan ambos compuestos orgánicos en el disolvente rico. Esta innovadora solución permite utilizar la misma cantidad de aire de desorción en dos servicios en serie, el primero para recuperar anhídrido maleico del disolvente pobre, el segundo para eliminar agua del disolvente rico, reduciendo así el coste asociado con la compresión de esta corriente de aire.

Para mejorar la recuperación de anhídrido maleico, el desorbedor 25 funciona a alta temperatura, alimentando la columna con disolvente pobre directamente del desorbedor de vacío, que funciona a una temperatura de 180 a 200°C.

El aire enriquecido 10 que sale de la parte superior del desorbedor 25 está a una temperatura que se aproxima a la temperatura de entrada del disolvente pobre 15, por lo que se evita la necesidad de contar con un intercambiador de calor al efecto para aumentar la temperatura del aire usado para deshidratar el disolvente rico.

Por supuesto, también la corriente inferior 11 del desorbedor 25 se encuentra a una temperatura bastante elevada y, por lo tanto, antes de acceder a la sección de lavado con agua 26, se enfriará en un intercambiador al efecto, no mostrado en el esquema simplificado de la FIG. 2.

Finalmente, la FIG. 3 muestra una variación del proceso anteriormente descrito, en donde la totalidad del disolvente pobre 14 del desorbedor de vacío se alimenta al desorbedor de aire 25. Desde ahí la corriente inferior 16 se divide en dos partes, la corriente 3 reciclada en el absorbedor 21 y la corriente 11 se envía a la sección de lavado 26. La mejora consiste en una recuperación general del anhídrido maleico mejorada gracias a una ligera reducción de la cantidad de anhídrido maleico que se pierde en la corriente superior 4 de la columna de absorción 21.

La invención se ilustra en mayor detalle con los ejemplos descritos a continuación, que no deben interpretarse como limitación del alcance de la propia invención o de la forma en que pudiera practicarse.

## EJEMPLOS



En una planta de fabricación de anhídrido maleico con un volumen de fabricación de 20.000 TM/A, se mezcla una corriente de n-butano vaporizado de gran pureza con una corriente de aire comprimido y se introduce en un reactor tubular con alrededor 18.000 tubos verticales incluyendo un catalizador VPO de tipo SynDane 3100 fabricado por Scientific Design Company Inc.

5 La reacción se conduce bajo condiciones de reciclaje parcial de gas de la parte superior de la columna de absorción anhídrido maleico hacia la succión del compresor de aire, con recuperación de una fracción del n-butano no convertida dentro de los tubos del reactor. El gas efluente del reactor a alrededor de 400°C, tras un adecuado enfriamiento en dos intercambiadores de calor en serie, se alimenta a la sección de recuperación de la planta bajo las condiciones mostradas en la Tabla I.

TABLA I – Efluente de referencia del reactor

Caudal, Kg/h	79000
Composición, %mol	
nitrógeno	74,9
oxígeno	14,3
agua	7,8
monóxido de carbono	0,9
dióxido de carbono	0,84
n-butano	0,3
anhídrido maleico	0,94
ácido acético	0,01
ácido acrílico	0,01
Temperatura, °C	170
Presión, KPa g	0,6

15 Los siguientes ejemplos son relevantes para demostrar la recuperación del anhídrido maleico con un disolvente orgánico, específicamente ftalato de dibutilo, son los resultados de simulaciones por ordenador utilizando un modelo de configuración y comprobados mediante ensayos experimentales en plantas piloto e industriales.

*Ejemplos comparativos 1 a 6*

20 El efluente de la reacción entra en una columna de absorción sencilla con 12 platos teóricos situados debajo del plato inferior. Se alimenta ftalato de dibutilo pobre en el plato superior del desorbedor a vacío tras un adecuado enfriamiento.

25 Al utilizar el caudal de disolvente utilizado normalmente en un proceso eficiente tal y como se describe en la presente invención, es decir, correspondiente a una concentración de anhídrido maleico en el disolvente rico entre 10 a 20 por ciento en peso, se demuestra que el absorbedor es muy ineficiente, debido a la falta de enfriamiento. Por lo tanto, se han producido otras series con mayores niveles de disolvente, aún sin enfriamiento en columna. Los resultados pertinentes se muestran en la Tabla II.

TABLA II – Absorbedor sin enfriamiento

	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6
Caudal de disolvente, Kg/h	15000	30000	40000	50000	60000	70000
Perfil temp. del absorbedor, °C						
- parte superior	130	107	102	95	85	73
-- parte inferior	160	155	146	141	140	138
% de ANM absorbido	8,8	9,3	45,5	73,7	94,5	99,6
% de agua absorbida	0,6	1,1	1,7	2,4	2,9	3,4

35 De los datos anteriores se deriva que, sin enfriamiento de la columna de absorción y utilizando una cantidad razonable de disolvente, es decir no más de 10 veces la cantidad de anhídrido maleico (ANM) presente en los gases de reacción, la eficiencia del sistema es extremadamente baja. Para alcanzar una eficiencia de absorción superior al 90%, debe aumentarse sustancialmente la cantidad de disolvente, al menos más de 50 veces la cantidad de ANM alimentado al sistema. La utilización de una cantidad tan grande de circulación de disolvente posee dos desventajas evidentes:

40 - costes de energía elevados, debido a la energía de bombeo necesaria para hacer circular el disolvente y en particular debido a la energía de calentamiento necesaria para aumentar su temperatura hasta las condiciones de desorción a vacío para separar el ANM del disolvente

45 - la cantidad de agua absorbida por el disolvente aumenta más que proporcionalmente que el caudal de disolvente: lo cual significa que también la cantidad de ANM hidratado en ácido maleico y en ácido fumárico dentro del absorbedor y los otros equipos y conductos del sistema, aumenta drásticamente, reduciéndose el rendimiento neto

de recuperación y aumentando las tareas de mantenimiento.

*Ejemplo 7*

5 Se ha dotado a la columna de absorción con un solo sistema de enfriamiento. La sección de absorción aún cuenta con 12 platos teóricos, y cuenta con dos platos más en la parte inferior para la desorción de agua mediante aire fresco caliente. El caudal de disolvente es de 15.000 Kg/h, igual que en el ejemplo 1.

10 Según la presente invención, el disolvente pobre se divide en dos partes: alrededor del 15% del total, sin presencia de anhídrido maleico, se alimenta al plato superior, mientras que el 85% restante, que contiene menos de un 1% en peso de anhídrido maleico, se alimenta al segundo plato desde la parte superior.

TABLA II – Absorbedor con enfriamiento sencillo

Caudal de disolvente, Kg/h	15000
Perfil de temperatura del absorbedor, °C	
- parte superior	79
- zona de alimentación	86
- parte inferior	129
Calor eliminado, MW	2,9
% de ANM absorbido	99,1
% de agua absorbida	0,9

15 *Ejemplo 8 según la invención*

20 Se ha dotado a la columna de absorción con un sistema de enfriamiento doble, según la realización preferida de la presente invención. La sección de absorción aún cuenta con 12 platos teóricos, con dos platos adicionales en la parte inferior para la desorción de agua mediante aire fresco caliente. Asimismo, la distribución de disolvente pobre es la misma que la descrita en el ejemplo 7. El caudal de disolvente es 15.000 Kg/h, igual que en el ejemplo 1 y el ejemplo 7.

TABLA III – Absorbedor con enfriamiento doble

Caudal de disolvente, Kg/h	15000
Perfil de temperatura del absorbedor, °C	
- parte superior	68
- zona de alimentación	86
- parte inferior	128
Calor eliminado, MW	2,9
% de ANM absorbido	99,8
% de agua absorbida	0,9

25 Este ejemplo 8 muestra que, bajo las condiciones de la invención del sistema de enfriamiento doble, incluso aunque el calor total eliminado de la columna sea el mismo que el eliminado por el sistema de enfriamiento sencillo según el ejemplo 7, la eficiencia de la absorción de ANM aumenta del 99,1% al 99,8%.

30 *Ejemplo 9 según la invención*

35 Se ha dotado a la columna de absorción con un sistema de enfriamiento doble. La sección de absorción aún cuenta con 12 platos teóricos, con dos platos adicionales en el fondo para la desorción de agua mediante aire caliente. Asimismo, la distribución de disolvente pobre es igual a la descrita en el ejemplo 7. El caudal de disolvente es 15.000 Kg/h, igual que en el ejemplo 1, el ejemplo 7 y el ejemplo 8.

40 El ejemplo 9 representa la variación del proceso descrito en la FIG. 3, en donde la desorción por deshidratación utiliza una corriente de aire reciclado en lugar de aire fresco que procede de la parte superior de un desorbedor de aire, en donde el disolvente pobre del desorbedor de vacío se alimenta al plato superior para recuperar el anhídrido maleico allí contenido.

TABLA IV – Absorbedor con enfriamiento doble y utilización de aire de desorción reciclado

Caudal de disolvente, Kg/h	15000
Perfil de temperatura del absorbedor, °C	
- parte superior	68
- zona de alimentación	86
- parte inferior	133
Calor eliminado, MW	3,2
% de ANM absorbido	99,9
% de agua absorbida	0,7

5 Este ejemplo 9 muestra que, bajo las condiciones de la invención del sistema de enfriamiento doble junto con la desorción del anhídrido maleico contenido en el disolvente pobre y la doble utilización del aire de desorción tal y como se muestra en la FIG. 3, no solo aumenta la eficiencia de absorción de ANM hasta un 99,9%, sino que incluso se reduce el agua absorbida en el disolvente (la relación entre la cantidad de agua absorbida en el disolvente / cantidad de agua en la alimentación de gas es 0,007), con una menor formación de ácido maleico y fumárico.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para recuperar el anhídrido maleico de una mezcla gaseosa de reacción, comprendiendo dicho proceso los siguientes pasos:

(a) Alimentar la mezcla gaseosa de reacción (1) a una temperatura de entre 120 a 200 °C a una columna de absorción de alta eficiencia (21), en donde el absorbedor incluye una zona de alimentación (F), una sección de absorción (C1, C2, Am, Af) dispuesta encima de la zona de alimentación (F) y una sección de desorción (S) dispuesta debajo de la zona de alimentación (F);

(b) Recuperación del anhídrido maleico contenido en los gases de reacción en la zona de absorción de dicha columna (21), que consiste en:

(i) una primera sección de enfriamiento de los gases que comprende una sección de relleno (C1) en donde el calor sensible y el calor de absorción se eliminan mediante el enfriamiento de una corriente de disolvente de recirculación, retirado mediante un plato de chimenea situado encima de la zona de alimentación, enfriado en un intercambiador de calor externo (23) mediante agua de enfriamiento a una temperatura controlada y que se recicla de nuevo (8) por encima de la mencionada sección de relleno, con una baja caída de la presión y un tiempo de residencia del líquido bajo;

(ii) Una segunda sección de enfriamiento de gas (C2) encima de la primera, para eliminar del 10 al 30% de calor total eliminado por las dos secciones de enfriamiento (C1, C2), a través de la recirculación de una corriente de disolvente rico (7) a través de un intercambiador de calor (22) usando agua de enfriamiento a una temperatura controlada;

(iii) una sección de absorción principal (Am), que consiste en platos de fraccionamiento, en donde los gases de reacción a una temperatura inferior a 90°C entran en contacto con una corriente (3) de disolvente orgánico desorbido a vacío, pero que aún contiene una pequeña cantidad de anhídrido maleico, alimentado bajo condiciones controladas de caudal y temperatura, a un plato intermedio situado cerca de la parte superior de la columna de absorción,

(iv) una sección de absorción final, (Af) consistente en uno o más platos adecuados, en donde los gases de reacción, que llegados a este punto contienen una cantidad muy pequeña de anhídrido maleico, se lavan adicionalmente con una pequeña corriente (2) de disolvente orgánico, típicamente de 10 al 25% de la cantidad total del disolvente, procedente de la sección de lavado de disolvente de la planta, donde se usa agua desmineralizada para eliminar las impurezas acumuladas y los alquitranes de polimerización, estando dicha corriente de disolvente totalmente desprovisto de anhídrido maleico;

(c) desorber el disolvente orgánico enriquecido de la zona de alimentación (F) mediante una corriente de aire caliente (5) en la sección inferior (S), que contiene platos o relleno, de la misma columna de absorción (21).

2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la corriente de aire caliente usada para desorber el agua del disolvente enriquecido que procede de la zona de alimentación consiste en una corriente de aire reciclado (10) procedente de la parte superior de una columna de desorción (25), en donde la pequeña cantidad de anhídrido maleico contenida en la porción de disolvente orgánico (15), asignada para ser lavada con agua desmineralizada con objeto de lavar las impurezas, se extrae mediante una corriente de aire fresco caliente (5).

3. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la corriente de aire caliente usada para desorber el agua del disolvente enriquecido que procede de la zona de alimentación consiste en una corriente de aire reciclado (10) que procede de la parte superior de una columna de desorción (25), en donde la pequeña cantidad de anhídrido maleico contenido en la totalidad del disolvente orgánico pobre (14), producido en el fondo de un desorbedor de vacío, donde el anhídrido maleico contenido en el disolvente rico de la columna de absorción se separa mediante destilación, se desorbe mediante una corriente de aire fresco caliente (5).

4. Un proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde la mezcla gaseosa de reacción se produce usando n-butano o benceno como material de alimentación del reactor de oxidación parcial.

5. Un proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde la reacción de oxidación parcial se produce en un reactor de lecho fijo tubular o en un reactor de lecho fluido.

6. Un proceso según según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde la reacción de oxidación se produce usando (i) aire fresco o (ii) una mezcla de aire fresco y de aire reciclado parcialmente evacuado de la parte superior del absorbedor de anhídrido maleico o (iii) una mezcla de aire fresco, de aire reciclado parcialmente evacuada de la parte superior del absorbedor de anhídrido maleico y de oxígeno de pureza elevada.

7. Un proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde el disolvente orgánico líquido usado para absorber el anhídrido maleico es un éster de dialquilo de anhídrido ftálico o de ácido tereftálico o de ácido isoftálico o de anhídrido tetrahidroftálico o de anhídrido hexahidroftálico.
- 5 8. Un proceso según la reivindicación 7, en donde el disolvente orgánico líquido usado para absorber el anhídrido maleico es ftalato de dibutilo.
9. Un proceso según la reivindicación 7 y 8, en donde la concentración de anhídrido maleico del disolvente rico de la parte inferior de la columna de absorción se encuentra en el intervalo de 8 a 24 % por peso.
- 10 10. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde tanto la primera (C1) como la segunda (C2) sección de enfriamiento de la columna de absorción de anhídrido maleico contiene relleno estructurado o rejillas metálicas.
- 15 11. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde los platos usados en la sección de absorción principal (Am) son platos escalonados o platos con otros distribuidores especiales de líquidos, para obtener una baja carga de líquido junto con una elevada eficiencia de separación.
- 20 12. Un proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde los platos usados en la sección de absorción superior (Af) son platos de campana de borboteo a fin de obtener una carga de líquido muy baja y una elevada eficiencia de separación.
- 25 13. Un proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde los intercambiadores de calor usados para el enfriamiento, calentamiento y recuperación de calor son intercambiadores de placas compactas o intercambiadores de placas semi-soldadas, para reducir el tiempo durante el cual el ácido maleico contenido en el líquido que pasa a través del intercambiador puede convertirse en ácido fumárico.
- 30 14. Un proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde el disolvente orgánico enriquecido de la zona de alimentación (F) de la columna de absorción, antes de entrar en la sección de desorción (S), se precalienta (24) recuperando calor del disolvente pobre caliente producido en el fondo del desorbedor de vacío, donde el anhídrido maleico contenido en el disolvente rico de la columna de absorción se separa por destilación.
- 35 15. Un proceso según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde un gas inerte con una humedad baja se usa como medio de desorción en lugar de aire.

FIGURA 1

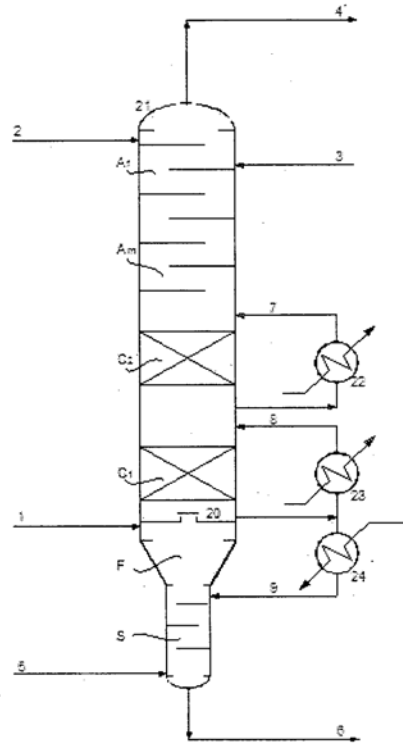


FIGURA 2

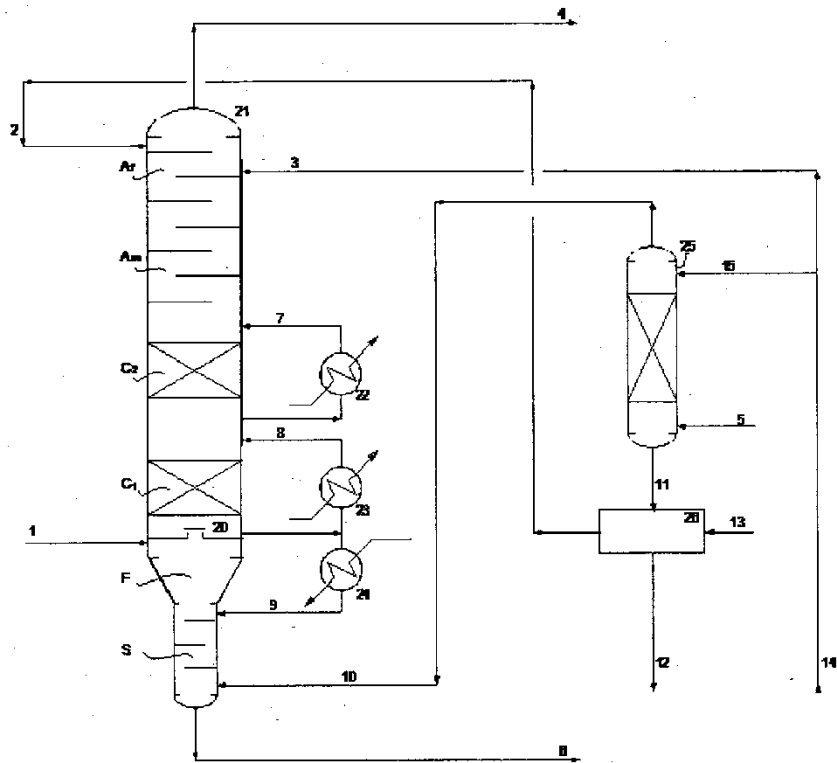


FIGURA 3

