

PATENTE DE INVENCION
=====

Your file nº 142-Spain.

220160

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Perfeccionamientos en la obtención de anhídrido maléico".

=====

Solicitantes : CHEMPATENTS INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, Nueva York,
EE.UU. de A.

===

- Este invento se refiere a catalizadores útiles para la preparación de anhídrido maléico por oxidación selectiva, parcial, de benceno con oxígeno molecular, que comprenden material modificado a base de vanadio y molibdeno, sostenido o depositado sobre partículas previamente preparadas de compuestos inorgánicos, con preferencia de forma practicamente esférica y de un diámetro de alrededor de 5,08 a 12,70 mm. partículas que tiene una extensión superficial del orden de 0,002 a
5. 10 m² por gramo, y se relaciona especialmente con catali-

220160



zadores de esta naturaleza preparados impregnando el soporte o material de base, con una mezcla acuosa de material de impregnación, y a continuación secando y calentando a 400°C.

15. La preparación de anhídrido maléico por la oxidación catalítica parcial de benceno, es bien conocida y comercialmente ha obtenido un éxito considerable, Generalmente los procedimientos usados emplean como catalizados material a base de vanadio o de vanadio y
20. molibdeno, que pueden sostenerse o depositarse sobre un soporte. Una dificultad seria que ofrecen los procedimientos de este tipo, es la actividad relativamente corta del catalizador, que se refleja en periodos relativamente cortos de funcionamiento en la corriente,
25. asi como en un coste relativamente elevado del catalizador.

- La técnica se enfrenta con el problema de proporcionar catalizadores y procedimientos para esta reacción típica, dotados de periodos relativamente prolongados de funcionamientos en corriente, y además, de un
30. coste reducido del catalizador.

- De acuerdo con este invento, se ha comprobado que pueden obtenerse rendimientos elevados de anhídrido maléico, de modo facilmente regulado, haciendo reaccionar entre si una mezcla de gases de entrada que contenga oxigeno y benceno, con diluyentes inertes, en
35. presencia de un catalizador constituido esencialmente por unas 5 partes de vanadio con una parte de molibdeno y proporciones muy pequeñas de compuestos de niquel, sodio
40. y fósforo, todo ello sostenido o depositado sobre partícu-



las de compuestos inorgánicos previamente preparadas de forma con preferencia practicamente esférica y de un diámetro de 5,08 a 12,70 mm. aproximadamente y de una extensión superficial del orden de 0,002 a 10 m² por gramo.

45.

Para facilitar la clara comprensión de este invento, se describen con detalle los siguientes modos preferidos de aplicarlo.

EJEMPLO 1.

50.

Se prepara una solución de impregnación, del modo siguiente.

En una solución de 191,4 gr. de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 2295 ml. de HCl acuoso concentrado (35% en peso) se disuelven 578,6 gr. de $\text{NH}_4 \text{VO}_3$. Luego se añaden, con

55.

agitación soluciones de 22,4 gr. de $\text{Na}_3 \text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ en 222 ml. de H_2O y de 27,0 gr. de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 222 ml. de H_2O . Después de la adición total, la agitación se continua durante 15 minutos.

60.

Con esta solución se mezclan partículas de soporte o material de base de óxido de aluminio fundido y ceramicamente trabado, malla 4-6 (tamiz Norteamericano) en la proporción de 569 partes (ponderables) de soporte para 504 partes de solución, y la mezcla se calienta y evapora a sequedad lentamente, con agitación. Luego

65.

se calienta a 400°C hasta que cesa la formación de sal de amonio y el desprendimiento de humos o vapores de ácido clorhídrico. El catalizador sostenido o depositado resultante contiene alrededor de 10% en peso de V_2O_5

70.

y aproximadamente 2% de MoO_3 junto con pequeñas proporciones de compuestos de níquel, sodio y fósforo, probablemente

220160



en combinación química compleja.

Este catalizador se carga en un tubo vertical de reacción de 19 mm. de diámetro interior, en forma de capa o columna de 863 mm. de agua. La superficie interior del tubo de reacción puede ser de acero al carbono corriente pero, con preferencia, es de un material resistente a la corrosión, tal como acero inoxidable, y puede estar rodeado de un medio regulador de la temperatura, tal como sal o metal fundidos, o similares. Para trabajo en pequeña escala o labores con un tubo sencillo, éste puede estar rodeado por una envoltura de cobre y, a su vez, rodeada por bobinas de calefacción eléctrica, con objeto de conservar la temperatura de reacción deseada.

Se introduce a través de este reactor, una mezcla benceno-aire, en dirección descendente, a una velocidad lineal de 305 mm. por segundo, calculada en las condiciones de reacción. La mezcla introducida contiene 1,4 mols por ciento de benceno en aire, y la temperatura de reacción se mantiene alrededor de 425 a 450°C. Durante un largo periodo de tiempo el rendimiento ponderal de anhídrido maléico es del orden de 75 a 80% aproximadamente, o mas, con respecto al benceno introducido, y no se encuentra evidencia alguna de rendimiento decreciente con tiempos de reacción mayores. Esto constituye un rendimiento y una duración del catalizador sorprendentemente elevados, si se compara con los catalizadores comerciales.

En anhídrido maléico producido, se separa del modo conocido.

220160



La composición de este catalizador puede admitirse como 50 partes en peso de soporte o material básico, una parte de MoO_3 , 5 partes de V_2O_5 , 0,04 parte de sodio, 0,06 parte de níquel y 0,04 parte de P_2O_5 ,
105. sin consideración de la combinación química o forma exactas del mismo.

EJEMPLO 2.

Se repite el ejemplo anterior, empleando un soporte del catalizador de tipo revestido en esferas
110. de 9,5 mm. de diámetro con una superficie exterior áspera y con una extensión superficial del orden de 0,002 a 10 m^2 por gr. Estas partículas pueden ser de alúmina, magnesio, circonio, mullita, (silicato de aluminio), berilo o material análogo que sea estable a temperaturas
115. elevadas hasta unos 600°C . Se obtienen resultados análogos a los anteriores.

Sin embargo, con este tipo de catalizador es posible una labor mas elevada con una caída de presión equivalente (por ejemplo doble) o dicho en otros términos
120. para la misma labor, la duración en corriente de un catalizador cargado en un aparato, es aproximadamente el doble de la de un catalizador con material de base o soporte irregular.

Los soportes para el catalizador pueden prepararse en forma esférica de cualquier modo conocido, y
125. en forma de esfera de diámetro comprendido con preferencia entre 5,8 y 12,70 mm. Para empleos especiales, el tamaño de las esferas puede aumentarse o disminuirse con relación al tamaño preferido. Para usos comerciales, se pre-
130. fieren esferas de 9,5 mm. de diámetro.



- Las esferas pueden prepararse de cualquier modo conveniente, por ejemplo por reducción de los materiales de partida a forma finamente dividida, por ejemplo, malla 50-200 y luego por extrusión o de otro modo, transformándolas en cilindros de la dimensión deseada aproximadamente. Si se desea, en los materiales de partida puede introducirse una pequeña proporción de aglutinante o trabazón cerámico finamente dividido, por ejemplo, arcilla, vidrio o similar hasta alrededor del 15% en peso. Los cilindros blandos se les hace dar vueltas en un tambor hasta que adquieren la forma esférica. Las esferas, con preferencia, se someten luego a un volteo en presencia de un polvo fino de un tamaño de partículas de malla 40 aproximadamente, constituido por un material volatilizable o inflamable, tal como naftaleno. Las esferas se calcinan luego en un horno, se desprende el polvo volátil que a ellas se adhiere y deja la superficie de cada esfera en condiciones de gran asperosidad, sin modificar la forma externa esférica.
- Las superficies ásperas de las esferas, obtenidas como se indica, no modifican en modo alguno la forma esférica exterior de dichas esferas. La profundidad de las irregularidades superficiales es aproximadamente de 0,127 a 1,27 mm. lo cual aumenta en alto grado la extensión superficial de las esferas. Por ejemplo, con esferas de magnesio de aproximadamente 6,35 mm. de diámetro, la extensión superficial exterior será aproximadamente de 1450 cm² por kilogramo, conteniendo alrededor de 560 esferas. La extensión superficial exterior de las esferas ásperas o rugosas, por el contrario, será



aproximadamente de 7,469,100 cm² por kilogramo, o sea aproximadamente 5500 veces la de las esferas lisas.

Las esferas preferidas de alúmina estan constituidas practicamente por partículas de alúmina alfa, fundidas y cerámicamente trabadas de las siguientes propiedades físicas (Método de la Sociedad Americana de Ensayo de Material, A.S.T.M.):

	Porosidad	41-45% (volmen)
	Absorción de agua	20-23% (peso)
170.	Densidad a granel (Soporte individual)	2,1-1,9gr/cc ₂
	Extensión superficial (Absorción nitrógeno)	0,025-0,057m ² /gr

Se obtienen resultados comparables a los anteriores, con distintas modificaciones tales como las siguientes: El diámetro medio de las partículas de soporte o material de base puede ser del orden de aproximadamente 5,08 mm. hasta alrededor del 50% del diámetro de la zona de reacción. La zona o tubos de reacción pueden ser verticales y de una altura de 0,914 a 1,524 metros. La temperatura de reacción puede ser del orden de 425-550°C.

180. La mezcla de gas introducida puede estar a una presión manométrica del orden de 2,09 a 454 kg/cm² y las condiciones de circulación pueden ser tales que el tiempo de permanencia sea del orden de 0,1 a 3 segundos (sobre la base del volumen de gas medido a 15,6°C y una atmós-

185. fera y definido como tiempo necesitado por un volumen de gas igual al del tubo de reacción vacío, para atravesar éste). La mezcla de gas introducida puede contener de 1 a 2,5 mols por ciento de benceno, y alrededor de 4 a 20 mols por ciento de oxígeno, junto con cuerpos

190. inertes. Si se desea, como material de partida hidrocarburo, puede usarse una fracción de hidrocarburo de 4 átomos de carbono.



La caída de presión a través del reactor puede ser del orden de 1,05 a 1,23 kg/cm². El catalizador puede

195. estar constituido por, aproximadamente 3 a 10 partes en peso de soporte, por cada parte de mezcla catalizadora activa. La mezcla catalizadora puede contener, por cada parte de MoO₃, alrededor de 3 a 8 partes de V₂O₅,

200. de 0,1 a 0,01 parte de sodio, alrededor de 0,1 a 0,01 parte de níquel y aproximadamente 0,1 a 0,01 parte de P₂O₅.

La presión de la mezcla de reacción ha de ser suficientemente elevada para proporcionar la elevada producción deseada de anhídrido del sistema de reacción.

205. Sin embargo, si la presión es demasiado alta, existe una tendencia hacia reacciones indeseables que pueden estropear el catalizador. Es conveniente que la caída de presión de un extremo a otro de los tubos de reacción se mantenga en un mínimo, y desde este punto de

210. vista, los catalizadores de forma esférica prácticamente regular empleados en este sistema son acusadamente superiores a los catalizadores de forma irregular, dado que estos tienen inherente una caída de presión mucho más elevada. Cuando la caída de presión llega a ser demasiado

215. alta, el coste de la potencia necesaria en tal caso convierte la operación en desventajosa desde el punto de vista económico.

La mezcla de reacción, la temperatura, el catalizador y el tiempo de contacto o velocidad especial de

220. la mezcla gaseosa están relacionados entre sí y se eligen combinaciones de estos factores para que proporcionen la



máxima producción y concentración deseadas de anhídrido en el gas de salida.

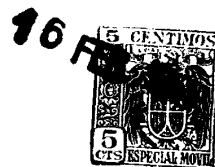
Para operaciones de gran escala, se prefiere
225. que como medio regulador de la temperatura se utilice un metal alcalino fundido tal como el sodio, el potasio o mezclas de ambos, que se mantiene en contacto continuo e indirecto de cambio de calor, con la zona de reacción y en contacto indirecto de cambio de calor con un medio
230. refrigerante tal como el agua o similar que puede ser exterior al reactor o puede circular por una serie esférica de tubos en la reacción.

Es desde luego sorprendente que el anhídrido pueda producirse con eficiencias de preparación tan
235. elevadas, de acuerdo con este invento, especialmente teniendo en cuenta los muchos efectos indeseables o reacciones secundarias que pueden presentarse durante o simultáneamente con la reacción de oxidación parcial deseada.

240. En vista de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán la posibilidad de introducir variaciones y modificaciones en el procedimiento a que este invento se refiere, y debe tenerse presente que se trata de que todas ellas estén comprendidas en el alcance
245. del invento, excepto cuando no se hallen cubiertas por las reivindicaciones siguientes.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la prác-
250. tica, debe hacerse constar que las disposiciones anterior-



mente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Norteamérica con fecha 19 de febrero de 1954 nº 411,577 acogiendo por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Perfeccionamientos en la obtención de anhídrido maléico"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Perfeccionamientos en la obtención de anhídrido maléico, caracterizados porque al preparar este cuerpo por la oxidación parcial de benceno con oxígeno molecular, en presencia de un catalizador a una temperatura del orden de 400°C a 550°C y recuperando el anhídrido maléico de la mezcla de reacción, se aplica la reacción en presencia de un catalizador constituido esencialmente por un soporte o material de base refractario en forma de partículas de aproximadamente 5,08 a 12,70 mm. de diámetro medio y con una extensión superficial del orden de aproximadamente 0,002 a 10 metros cuadrados por gramo, revestidas de una mezcla de aproximadamente 1 parte de MoO_3 , 3 a 8 partes de V_2O_5 , 0,1 a 0,01 parte de sodio, 0,1 a 0,01 parte de níquel y 0,1 a 0,01 parte de P_2O_5 , y que contenga de 3 a 10 partes en peso de soporte por cada parte de mezcla catalizadora.

2º.- Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizados porque el catalizador está constituido, esencialmente por 50 partes en

220160



peso de soporte; 1 parte de MoO_3 ; 5 partes de V_2O_5 ; 0,04 parte de sodio; 0,06 parte de niquel y 0,04 parte de P_2O_5 .

285. 3ª.- Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizados porque la mezcla introducida contiene alrededor de 1,4 mols por ciento de benceno en aire.

290. 4ª.- Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizados porque la zona de reacción se mantiene en contacto indirecto de transmisión de calor, con un medio de transmisión de calor, a través de un cuerpo o masa intermedio de metal alcalino fundido, mantenido en contacto continuo indirecto de cambio de calor con la zona de reacción.

295. 5ª.- Perfeccionamientos en la obtención de anhídrido maléico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 FEB. 1955

CHEM PATENTS INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.