

283274



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 517-Spain.

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de un catalizador -  
perfeccionado de revestimiento".

=====

*Solicitante:* SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., entidad norteamer-  
ricana, residente en 2 Park Avenue, New York 16,  
New York, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un procedimien-  
to nuevo y perfeccionado para la preparación de -  
ácido maleico y a un catalizador perfeccionado, -  
de soporte o revestimiento para aquél. Mas especí-  
5. ficamente, este invento se relaciona con el empleo

- 2 - 283274



de un catalizador de revestimiento, que dá por resultado una selectividad mejorada por el anhídrido maleico.

5. La oxidación de la fase molecular en vapor del benceno para obtener anhídrido maleico, se conoce desde hace ya bastante tiempo; la comercialización inicial derivó de trabajos realizados alrededor de 1920. A pesar de su dilatada historia, la selectividad de la reacción está todavía lejos de la teórica y, dado que la demanda de anhídrido maleico aumenta continuamente incluso los pequeños aumentos en el porcentaje de dicha selectividad tienen una importancia económica muy significativa.

10. Convencionalmente, los catalizadores empleados en la reacción comprenden óxidos de vanadio y molibdeno. Por distintos procesos conocidos, los catalizadores se distribuyen sobre soportes o sostenes tales como alúmina, magnesia zircona, mullita, óxido de berilio o materiales análogos, estas a temperaturas de hasta unos 600°C. Los procedimientos que utilizan como soportes las preparaciones comerciales normales de estos materiales, no se ha comprobado que consigan selectividades superiores a 70 mol %. Con objeto de mejorar las selectividades, se ha propuesto el lavado con ácido de los soportes comerciales. Ver específicamente la patente norteamericana 2.967.185. Aunque este procedimiento se traduce en una mejora en la selectividad, la etapa de lavado al ácido complica la preparación del catalizador y, por tanto, aumenta

15.

20.

25.

30.

283274

- 3 -

11 DIC 1956



el coste del catalizador resultante.

De acuerdo con este invento, se ha comprobado que regulando cuidadosamente a la composición química del soporte sobre el cual se depositan los materiales catalizadores, pueden obtenerse selectividades elevadas y eliminarse la necesidad del lavado con ácido. El soporte empleado en este invento tiene la composición química siguiente:

10.

T A B L A A

	<u>En general</u>	<u>Preferida</u>	<u>Mas deseable</u>
Alúmina	80 %	85 %	
Calcio (CaO)	1 %	0,75 %	0,60 %
Magnesio (MgO)	0,4 a 2 %	0,5 a 1 %	0,60 %
15. Sodio (Na <sub>2</sub> O)	0,1 a 1 %	0,2-0,8 %	0,4-0,5 %
Potasio (K <sub>2</sub> O)	0,1-1 %	0,3-0,6 %	0,4-0,5 %

Físicamente, el soporte se define a continuación

T A B L A B

20.

	<u>En General</u>	<u>Preferida</u>
Tamaño medio de las partículas, pulgadas.	0,2 a 0,5	5/16
Extensión superficial, M <sup>2</sup> /g.	0,002 a 10	,002-1,0
25. Porosidad, %	30 - 60	42 - 46
Abosorción de agua, %	10 - 30	20 - 24
Densidad masiva, g/cc.	1 - 3	2,0-2,2

Aunque el método especial de preparación no es taxativo, para que las propiedades anteriores puedan conseguirse, se facilita el siguiente método

30.

283274 - 4 -



todo aclaratorio de la preparación del soporte.

- Inicialmente, y para convertir la alúmina -  
alfa, se calcina a una temperatura de unos 2.000°C,  
alúmina de elevada pureza, o sea 99 % +. El produc-  
5. to se pulveriza para formar gránulos que atraviesen  
el tamiz de 60 mallas que, a su vez, se tamizan mag-  
néticamente para eliminar cualquier hierro introdu-  
cido durante la pulverización. Los gránulos se mez-  
clan en una pasta, por adición de agua y almidón, -  
10. añadido para que sirva como adhesivo temporal. Como  
adhesivo permanente se agregan cantidades controla-  
das de sílice, calcio, magnesio y alúmina gamma. La  
mezcla se seca a 1.300°C y se calcina el aglutinan-  
te temporal. El aglutinante permanente reacciona -  
15. con las particulares superficiales de los gránulos  
y da lugar a una fusión superficial. Después del en-  
friamiento, los gránulos resultantes están completa-  
mente aglomerados.

- El catalizador puede introducirse en el so -  
20. porte de cualquier modo conocido. Por ejemplo, di-  
solviendo molibdato amónico y meta vanadato amónico  
en ácido clorhídrico. La solución se hace que revis-  
ta las partículas del soporte y se seca. Una des -  
cripción mas completa de este procedimiento, puede  
encontrarse en las patentes norteamericanas 2.777.860  
25. y 2.967.185.

- Con preferencia, el catalizador comprende -  
una mezcla de 1 parte de  $\text{MoO}_3$ ; 1,5 a 8 partes de -  
 $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 0,1 a 0,01 parte de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,1 a 0,01 parte de  
Na, y 0,1 a 0,01 parte de Ni. Por cada parte de la  
30. mezcla anterior, se utilizan de 3 a 15 partes de -

283274

- 5 -



soporte del catalizador.

Para aclarar mas completamente este invento, se facilitan los ejemplos siguientes

5. EJEMPLO 1 - Se prepara un soporte de alumina de acuerdo con el procedimiento indicado anteriormente. Los materiales añadidos como aglomerante permanente, se controlan para proporcionar un soporte de la composición química siguiente:

T A B L A C

10.	<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
	$Al_2O_3$	86,59
	CaO	0,60
	MgO	0,60
	$Na_2O$	0,44
15.	$K_2O$	0,45
	$SiO_2$	9,51
	$Fe_2O_3$	0,13
	$TiO_2$	0,14

20. Con el catalizador y utilizando la formulación siguiente, se revisten esferas de 7,94 milímetros.

T A B L A D

	<u>Material</u>	<u>Cantidades, partes en peso</u>
	Cuerpos de sostén	1430.0
25.	Acido clorhídrico	925.0
	Molibdato amónico	73.5
	Metavanadato amónico	162.0
	Hexahidrato de niquel	8.7
	Fosfato trisódico	7.2
30.	Agua	143.0



El catalizador revestido, se carga en un tubo de reacción de acero al carbono y se introduce una corriente de benceno-aire a una velocidad espacial de 2.500 volúmenes normales de gas por volumen de catalizador, por hora. La tabla E se refiere a tres operaciones y a la selectividad de reacción por ciento en moléculas de anhídrido maleico formadas por mol de benceno reaccionado.

T A B L A E

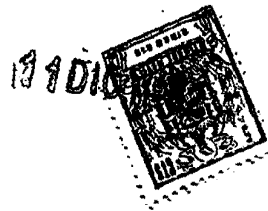
	Temperatura del reactor <sup>o</sup> C	% de moléculas de benceno en la alimentación	Selectividad de reacción	
10.	Operación 1	368	1,37	73,8
	Operación 2	367	1.34	73.8
15.	Operación 3	384	1.35	73.8

Las operaciones o ensayos 1 y 3 representan los resultados que se obtienen con una carga nueva de catalizador de la composición definida por este invento. El ensayo 2 indica el mismo catalizador que la operación 1 después de una semana de trabajo. Además de la elevada selectividad, una comparación de los ensayos 1 y 2 evidencian la falta de pérdida de selectividad después de un trabajo continuado. Una comparación de los ensayos 1 y 3, muestra la capacidad de reproducción de los resultados con dos partidas distintas de catalizador.

EJEMPLO 2 - Para evidenciar los notables resultados de este invento, se ensayó un catalizador de revestimiento, lavado con ácido, preparado de acuerdo con la patente norteamericana 2.967.185.

283274

- 7 -



Una alimentación o corriente de benceno de 1,33 - mol % se hizo pasar a un reactor a una temperatura de 370°C. Se obtuvo una selectividad de 70 %. Esto es aproximadamente el 4 % menor que la obtenida con el catalizador de este invento, indicado en el ejemplo 1. Esto es tanto mas notable cuanto que el soporte de catalizador de acuerdo con este invento no precisó someterse al molesto y voluminoso y antieconómico lavado con ácido.

5. nida con el catalizador de este invento, indicado en el ejemplo 1. Esto es tanto mas notable cuanto que el soporte de catalizador de acuerdo con este invento no precisó someterse al molesto y voluminoso y antieconómico lavado con ácido.
10. Los análisis de la composición de la técnica anterior, muestran que sin antes del lavado con ácido, el Na<sub>2</sub>O y el MgO presentes son menores que en el soporte perfeccionado de este invento.

#### NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza de este invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace -- constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A., con fecha 11 de diciembre de 1961, bajo el nº 158.559, acogándose por lo tanto, a los beneficios que --
20. conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento de preparación de un catalizador perfeccionado de revestimiento", caracterizándose por lo siguiente:
- 30.



- 1<sup>a</sup> - "Procedimiento de preparación de un catalizador perfeccionado de revestimiento", caracterizado por dar lugar a un catalizador para la oxidación de benceno en anhídrido maleico y -
5. por comprender un soporte de alúmina que contiene de 0,1 a 1 % en peso de Na en forma de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,1 a 1,0 % en peso de K en forma de  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,4 a 2,0 % en peso de Mg en forma de  $\text{MgO}$ , y menos de 1 % de Ca en forma de  $\text{CaO}$ .
10. 2<sup>a</sup> - Procedimiento según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el catalizador comprende por lo menos uno de los compuestos elegidos - del grupo constituido por óxido de vanadio y óxido de molibdeno.
15. 3<sup>a</sup> - Procedimiento caracterizado porque el catalizador de revestimiento, para la oxidación, comprende: una mezcla catalizadora que contiene una parte de  $\text{MoO}_3$ ; 1,5 a 8 partes de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 0,1 a 0,01 parte de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,1 a 0,01 parte de Na; y 0,1 a 0,01 parte de Ni; y 3 a 15 partes de un soporte esférico para cada parte de dicha mezcla catalizadora; el soporte citado contiene, como -
20. mínimo, 80% de alúmina; 0,1 a 1 % de Na al estado de  $\text{NaO}$ ; 0,1 a 1 % de K al estado de  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,4 a 2 % de Mg al estado de  $\text{MgO}$ ; menos de 1 % de Ca al estado de  $\text{CaO}$ , y el soporte tiene de 5,08 a -
25. 12,70 mm de diámetro, y una extensión superficial de 1 m<sup>2</sup>/g. como mínimo.
30. 4<sup>a</sup> - Procedimiento caracterizado por la mejora de emplear un catalizador de revestimien-



to en el que el soporte está constituido, como mínimo, por 80 % de alúmina, 0,1 a 1,0 % en peso de K al estado de  $K_2O$ , 0,4 a 2 % de Mg al estado de  $MgO$ , y menos de 1 % de Ca al estado de  $CaO$ .

5. 5ª - Procedimiento según reivindicación 4ª, caracterizada porque el catalizador contiene por lo menos uno de los compuestos elegidos del grupo formado por óxido de vanadio y óxido de molibdeno.

10. 6ª - "Procedimiento de preparación de un catalizador perfeccionado de revestimiento"; tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 DIC 1962

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO