



27 MAR

3 00340

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCIÓN, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN FRANCIA, RUE
DE VILLIERS, nº 63.

sobre

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN NUEVO CATALIZADOR DE
OXIDACION DE HIDROCARBUROS EN ANHIDRIDO MALEICO".

30034027 M



La invención, en la que ha colaborado D. Jacques ANDRIEUX, se refiere a un nuevo catalizador, utilizado industrialmente en lecho fijo para la obtención de anhídrido maléico por oxidación catalítica en fase vapor a temperatura elevada de una mezcla de aire y de hidrocarburos aromáticos (Benceno, tolueno) o de hidrocarburos con cuatro átomos de carbono (butenos 1 y 2, butano, butadieno) o de cortes por "C4" de refinería. particularmente elegidos. La invención contempla el procedimiento de preparación de este catalizador.

Los catalizadores conocidos, utilizados para la oxidación del benceno en fase gaseosa con gases oxigenados tales como el aire que contienen óxidos de vanadio, óxidos de molibdeno solo o adicionado con pentóxido de fósforo en si o bajo forma de ácido fosfórico, Contienen además promotores, tales como sales alcalinas o alcalino-térreas solas o mezcladas con óxidos de cerio, de titanio, de níquel, de cobalto, de estaño, de uranio, etc.

La masa catalítica es obtenida por ejemplo, aplicando, por recubrimiento o impregnación, un revestimiento de materia que posee una actividad catalítica sobre diversos soportes, tales como alúmina, piedra pómez, amianto, carburo de silicio, bióxido de titanio ... o bien moliendo finamente la materia con actividad catalítica y comprimiéndola bajo forma de pastillas, con o sin soporte, con ayuda de un aglomerante.

Estos catalizadores, preparados según la técnica anterior, son utilizados generalmente a baja temperatura y no permiten efectuar la oxidación del benceno o de los alcoholbencenos con los caudales especificados de hidrocarburo muy elevados y que exigen instalaciones industriales muy voluminosas. Además la pequeña concentración de anhídrido maléico de los gases de oxidación exige una instalación costosa para la recuperación y la purificación del producto bruto obtenido.

El catalizador según la invención lleva un soporte inerte sobre el que se deposita un revestimiento de materia con actividad catalítica

300340 27



preparado a partir de óxidos de vanadio, que contiene del 20 al 40 % de V_2O_4 y del 80 al 60 % de V_2O_5 y un complejo constituido por ácido fosfomolibdico con una sal alcalina de dicho ácido.

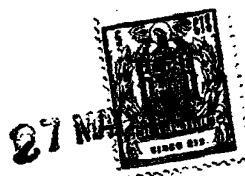
5. Según una característica de la invención el soporte está constituido por una materia refractaria mineral en granos rugosos de 1 a 5 mm., que presentan una superficie específica inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y una macroporosidad comprendida entre 0 y 5 cc/100g, habiendo experimentado dicho soporte un lavado al ácido. El soporte preferido es la alúmina fundida.

10 En una variante preferida, la materia con actividad catalítica, aplicada como revestimiento sobre el soporte lleva además de los óxidos de vanadio y el complejo fosfomolibdico con una sal alcalina, una o varias sales de metales tales como cobre, titanio, cobalto, níquel, estaño, cerio, uranio.

15 El procedimiento comprende esencialmente, en combinación, el tratamiento de los granos de soporte inerte con un ácido, el recubrimiento de los granos con ayuda de una suspensión de materia con actividad catalítica obtenida añadiendo un complejo, formado por ácido fosfomolibdico y una sal de sodio, a una suspensión de óxidos de vanadio obtenida a su vez por un procedimiento que comprende fases sucesivas de ataque del pentóxido con ácido clorhídrico, de evaporación progresiva del ácido clorhídrico y de recuperación con agua caliente, siendo los granos recubiertos
20 seguidamente sometidos al secado y a una activación por calentamiento hasta 120°C . en ausencia de aire y luego a calentamiento de 120 a 400° bajo un barrido con aire con caudal progresivamente creciente con la temperatura y calcinación a 400° durante 4 horas.

25 La Solicitante ha encontrado que se obtiene un catalizador que presenta una mejor actividad y duración de vida más larga que los catalizadores antiguos cuando se somete un soporte de catalizador, preferentemente a base de alúmina fundida bajo forma de granos rugosos a un tratamiento con ayuda de un ácido mineral u orgánico concentrado. Preferentemen-
30

300340



te se utiliza como ácido para el tratamiento del soporte el ácido clorhídrico o el ácido nítrico. La duración del tratamiento varía según la naturaleza y la concentración del ácido utilizado y según la temperatura a la que se opera. Por ejemplo, la concentración estará comprendida entre el 10 y el 40 % en peso, la temperatura entre 50 y 100° C y la duración del tratamiento variará de 6 a 12 h.

Sobre este soporte se depositará seguidamente una materia que presenta una actividad catalítica, preparada de la manera siguiente:

el anhídrido vanádico es primeramente disuelto, por ejemplo en ácido clorhídrico concentrado puro hasta la obtención de una solución azul límpida que se evapora lentamente para eliminar el ácido volátil empleado, El anhídrido vanádico es reducido en óxidos inferiores hasta un estado de equilibrio de óxido-reducción bien determinado necesario para conducir ulteriormente la oxidación; preferentemente la mezcla de óxidos contendrá del 20 al 40% de V_2O_4 y del 60 al 80% de V_2O_5 . Con los óxidos obtenidos, se mezcla un complejo preparado previamente a partir de anhídrido molibdico, anhídrido fosfórico y sal de sodio de heteropoliácido con exclusión del ácido solo o de su sal de amonio, de modo a obtener una suspensión homogénea que se deposita a continuación sobre el soporte. La Solicitante ha observado que el complejo utilizado como moderador en el catalizador debe ser mezclado a los óxidos de vanadio únicamente bajo forma de derivado de heteropoliácido de composición definida, que no debe en ningún caso ser formado "in situ" durante la preparación del revestimiento catalítico. En efecto, si se mezcla el anhídrido fosfórico, el fosfato de sodio y el anhídrido molibdico con los óxidos de vanadio para la preparación del catalizador, la selectividad de éste disminuye en proporciones importantes. Por otro lado, se ha observado igualmente que es indispensable que el complejo no sea destruido por la acción del ácido mineral u orgánico utilizado en la preparación del catalizador, si no éste pierde sus excelentes propiedades.

El catalizador de base así preparado contiene de 80 a 90 partes

300341027 M



en peso de soporte, 7 a 12 partes de óxidos de vanadio, 1 a 6 partes de anhídrido molíbdico con una proporción molecular $\frac{\text{MoO}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$ de 12 a 24 y 0,05 a 0,3 partes de sodio.

5 Los catalizadores según la invención permiten trabajar, durante la oxidación del benceno en anhídrido maléico, a temperaturas iguales o superiores a 500° C. Se obtienen con estos catalizadores porcentajes de transformación útiles superiores al 67 % y que pueden sobrepasar el 70 %. Por otro lado, se puede operar con cantidades de benceno/hora/litro de catalizador muy superior a los caudales habituales.

10 La solicitante ha observado igualmente que la adición, durante la disolución de los óxidos de vanadio, de promotores, en particular las sales cobre, titanio, cobalto solas o en mezclas binarias en proporciones comprendidas entre 0,01 y 0,3 % confiere a las masas catalíticas una mejor resistencia a las temperaturas elevadas que pueden alcanzar 550° C y permite la obtención de productos de oxidación de excelente calidad.

15 Estos catalizadores permiten operar con caudales de alimentación elevados de hidrocarburos (210 a 270 g/h/1 masa) y hacen industrialmente la oxidación catalítica y la recuperación del anhídrido maléico particularmente económicas.

20 EJEMPLO 1. - Catalizador sin promotor.

Para la preparación del soporte, se introducen 1.000 g. de alúmina fundida y 1.000 cc. de ácido clorhídrico al 10% en un recipiente. Se calienta la mezcla hasta la ebullición durante 12 horas, siendo la temperatura de 98 a 100°C. Seguidamente se lava el pH neutro y se seca.

25 En una cápsula de cuarzo, se introducen 740 cc de ácido clorhídrico concentrado puro comercial y 125 g de V_2O_5 puro. Se agita con ayuda de un dispositivo de madera, se evapora a sequedad en 8-10 h. de modo a eliminar progresivamente la totalidad de HCL. Se recuperan los óxidos residuales con ayuda de 500 cc. de agua caliente de modo que se obtenga una
30 suspensión homogénea. Se añaden seguidamente 58 g. de complejo ácido fos-



30034027 MA

fomolibdico-fosfomolibdato de sodio que presenta la composición centesimal:

	MoO ₃	76,51 %
	P ₂ O ₅	3,14 %
5	Na	2,9 %
	H ₂ O	17,45 %

y luego 1.000 g. de soporte alúmina fundida tratada como se ha descrito. Se evapora el agua y seca la masa durante 10 horas aproximadamente.

Después de activación, se colocan, para la prueba de utilización, 40 g. en un reactor monotubo, que trabaja en lecho fijo. Esta masa ocupa un volumen de 23,8 cm³. Sobre esta masa, se hace pasar una vez puesto a régimen, 5 g/h de benceno (210 g/h/l masa) y el aire en una proporción en peso aire-benceno 28/l. El tiempo de contacto es de 0,16 segundos, la temperatura máxima del catalizador es de 520° C. Se separa el MAA en estado de MA haciendo barbotar el gas del agua. En este ensayo, el porcentaje de transformación útil (TTU), en moléculas, calculado sobre el benceno utilizado es de 69,2 %.

Los ejemplos que siguen describen el modo operatorio cuando se incorporan, además promotores.

EJEMPLO 2.- Catalizador con promotor cobre.

Se sigue el proceso del ejemplo 1 salvo que se añade además 6,1 g. de CuCl₂ 2H₂O durante la disolución del óxido de vanadio. En este caso, la masa catalítica terminada contiene 0,15 % de cobre. Utilizando esta masa catalítica en las condiciones precisadas en el ejemplo 1, se obtiene anhídrido maléico, siendo el TTU de 69,6 %.

EJEMPLO 3.-

Lo mismo que en el ejemplo 2, se introducen 6,8 g. de CuCl₂ 2H₂O en el momento de la disolución del óxido de vanadio, de modo a obtener 0,2 % de cobre en el catalizador terminado.

Durante el ensayo de oxidación del benceno se obtiene un TTU de 70,6 %.



300340

EJEMPLO 4.

Se vuelve al proceso del ejemplo 2 salvo que se añade al mismo tiempo que el óxido de vanadio, 1,7g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,5g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para tener 0,05 % de cobre y 0,025 % de cobalto en la masa terminada.

5

El TTU de oxidación es en este caso de 70,5 %.

NOTA

En resumen, esta patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

10

1ª.- Procedimiento de fabricación de un nuevo catalizador de oxidación de hidrocarburos en anhídrido maléico, caracterizado porque consiste en tratar unos granos rugosos de alúmina fundida con un ácido, recubriendo dichos granos con ayuda de una suspensión de materia con actividad catalítica obtenida añadiendo un complejo, formado por ácido fosfomolibdico y su sal de sodio, a una suspensión de óxidos de vanadio obtenida a su vez por un procedimiento que comprende las fases sucesivas de ataque del pentóxido por el ácido clorhídrico, de evaporación progresiva del ácido clorhídrico y de recuperación con agua caliente, siendo los granos recubiertos obtenidos seguidamente sometidos al secado y a una activación por calentamiento hasta 120 grados centígrados en ausencia de aire y luego a calentamiento de 120 a 400 grados bajo un barrido con aire con un caudal progresivamente creciente con la temperatura y calcinación a 400 grados durante 4 horas.

15

20

25

2ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN NUEVO CATALIZADOR DE OXIDACION DE HIDROCARBUROS EN ANHIDRIDO MALEICO, según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que consta de 7 páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 MAY. 1964

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT-GOBAIN