

15 MAR.



384622

Int. Cl.²: C07C

384622

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma PROLIZENZ AG, entidad suiza, residente en CHUR (SUIZA); Bahnhofstrasse 12, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ANHIDRIDO MALEICO MEDIANTE OXIDACION CATALITICA EN LA FASE GASEOSA".-

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un catalizador para reacciones por oxidación en la fase gaseosa mediante gases que contienen oxígeno sobre la base de combinaciones de molibdeno y vanadio así como a un procedimiento para su fabricación y la aplicación del catalizador para la fabricación de anhídrido maleico por oxidación de benzol mediante gases que contienen oxígeno.-

Son conocidos catalizadores para las reacciones por oxidación en especial para la fabricación de anhídrido maleico por oxidación de benzol mediante oxígeno, en especial mediante oxígeno procedente del aire que contiene óxido de vanadio y molibdeno. A estas pueden añadirse combinaciones fosfóricas así como menores cantidades de determinados óxidos metálicos o metales, por lo que se originan mezclas catalíticas complejas que difieren entre sí considerablemente en cuanto se refiere a una eficiencia y selectividad. El comportamiento de estas mezclas generalmente no se puede prever, pues la imposibilidad de calcular y su máxima especificidad, son inherentes a todos los fenómenos catalíticos. Además la



384622

15 MAR. 1974

- 2 -

20 eficiencia y la selectividad de los catalizadores están en combina
ción estrecha y no previsible con su composición, su estructura,
su forma de fabricación, distribución sobre el soporte etc. Estos
conocidos catalizadores no han satisfecho hasta el presente plena
mente en la practica.-

25 Según invención se ha encontrado ahora que puede obtener
se catalizadores con mejor actividad y estabilidad, cuando estos
contienen determinadas cantidades de bismuto.-

30 El catalizador según invención para las reacciones por
oxidación en la fase gaseosa mediante gases que contienen oxígeno
que fue obtenido mediante la impregnación un soporte poroso con -
una solución de partes componentes del catalizador y la siguiente
calcinación y que contiene tanto combinaciones de molibdeno como
de vanadio está caracterizado por un contenido estequiométrico de
los oxidos expresados en partes en peso de 1 parte de MoO_3 , 1,2 -
2,5 partes de V_2O_5 , 0,2 - 1,1 partes de Bi_2O_3 , 0,02 - 0,05 partes
de P_2O_5 , 0,03 - 0,06 partes de Na_2O y 0,03 - 0,0 parte de SiO_2 .-

35 La composición del catalizador está indicado, como es e
corriente, por el contenido de óxidos. De este modo es indicado -
sin embargo solo la composición estequiométrica, enunciándose na
da sobre, la combinación estructural de los elementos. Es de su--
poner que el catalizador no esté constituido por una mezcla de --
40 óxidos. La mayoría de los elementos que participan en el compues
to están combinados de tal manera que los mismos forman sales más
o menos complejas. La identificación exacta de estas sales sin --
embargo es difícil y no puede realizarse con seguridad, pero tam
poco es necesaria para la comprensión de la invención.-

45 Como soporte para el catalizador se emplea preferentemen
te arcilla de aluminio. Esta consta principalmente de óxido alumi
nico y contiene corrientemente para las aplicaciones de cataliza
dores menores cantidades de óxido de metales alcalinos y de metal
alcalinoterreo y eventualmente otros óxidos metálicos. Debido a -
50 su nocividad en reacciones por oxidación no debería existir en --
los posibles hierro sobre en el vehiculo.-

Un ejemplo para la composición de un vehiculo apropiado



es la siguiente:

	AL ₂ O ₃	87,02%
55	SiO ₂	9,63%
	TiO ₂	0,85%
	CaO	1,38%
	Fe ₂ O ₃	0,52%
	MgO	0,12%
60	Na ₂ O	0,21%
	K ₂ O	0,27%

La superficie del catalizador debe estriar entre 100 y 1000, preferentemente entre 400 y 500 cm²/g.-

El procedimiento para la fabricación del catalizador - est^á caracterizado por el hecho de que un vehiculo poroso es - impregnado con una solución de las sustancias componentes del ca talizador, siendo durante 7 - 8 horas secado a una temperatura - de menos de 100°C y luego calcinado durante 3 - 7 a una tempera tura de más de 400°C en un recinto cerrado el que permite solo - el escape de los gases separados.-

A titulo de ejemplo se introducén en un recipiente de material resistente al ácido, por ejemplo PVC, 35,90 partes de e ácido clorhídrico (33% concentrado) y 2,55 partes de tetrahidra to de molibdato amónico. (Todas estas partes indicadas en esta memoria son partes en peso).-

Después de haber removido el conjunto durante algunos minutos, se añaden 4,02 partes de metavanadato amónico, removien dolo, nuevamente durante algunos minutos.-

En dos recipientes apropiados, por ejemplo de PVC, son preparadas separadamente una solución de 0,45 partes de fosfato trisódico - dodecahidrato en 3,59 partes de agua y una solución de 3,77 partes de nitrato de bismuto - pentahidrato con 0,36 par tes de ácido nítrico concentrado en 4,48 partes de agua. Dichas

384622

15 MAR



- 4 -

soluciones son añadidas junto con 0,18 partes de SiO_2 finamente
85 molido preferentemente 200 mesh aproximadamente, a la primera so-
lución clorhídrica. El conjunto es agitado de vez en cuando hasta
su uso. Como material para el vehiculo se emplean tubitos de --
alúmina extrusionados de 4 x 4 mm de tamaño que llevan preferen-
temente la composición química arriba indicada y una superficie
90 de 400 cm^2 por gramo. El vehiculo primero es cribado mediante --
una criba de 6 mallas (ASTM-Norm E 11-61), con el fin de separar
partes demasiado finas siendo introducidas entonces 44,78 partes
junto con la solución del catalizador en un recipiente mezclador
que por ejemplo puede estar constituido por cuarzo, acero esmal-
95 tado o titanio. Se seca en un horno que puede ser caldeado de --
cualquier manera, por ejemplo por aire caliente, resistencias --
eléctricas a llama directa, o baño de vapor, durante 8 horas has-
ta que todo quede seco. Preferentemente se mantiene una tempera-
tura en lo posible uniforme y apropiada para la impregnación, --
100 por ejemplo $80 - 90^\circ\text{C}$ por lo que al principio se calienta muy --
fuertemente reduciendo luego de intensidad cuando se haya alcan-
zado un buen grado para el secado por ejemplo, despues de 4 - 5
horas. Cuando el liquido se haya volatilizado en parte, se apli-
ca un rascador de madera dura o titanio, con el fin de impedir la
105 adherencia del catalizador, a las paredes laterales. El secado -
no deben desarrollarse demasiado lentamente, pues en los periodos
de secado que rebasan las 8 horas existe el peligro de que se dis-
minuya el volumen de producción. Cuando el catalizador está seco
el mismo es sacado del mezclador y dis-tribuido sobre cubetas --
110 rectangulares de material apropiado, como cuarzo o titanio hasta
un nivel de pocos centímetros.-

En dichas cubetas la masa es activa en un horno calen-
tado hasta más de 400°C , preferentemente entre 400 y 450°C .-

El horno que puede ser de cualquier tipo adecuado, pero
115 que preferentemente es calentado electricamente, está revestido
interiormente de material refractario. La corriente de aire que
pasa por el catalizador no debe ser demasiado intensa. Por ello

384622



- 5 -

se utiliza un horno herméticamente cerrado dotado de un tiro de humo de reducido diámetro por ejemplo de 12 x 18 mm de longitud lateral, para que los productos gaseosos procedentes del proceso de calcinación puedan salir-entrar a través de la chimenea moderadas cantidades de aire que entran en contacto con el catalizador sin producir una corriente de aire demasiado intensa. Cuando las paredes y cierres son absolutamente herméticos, pueden utilizarse desde luego además un tiro de mayor diámetro. La calcinación dura 3 - 7 horas, preferentemente 4 - 5 horas a continuación el mezclador es sacado del horno y enfriado hasta la temperatura ambiente pudiendose guardar el catalizador en depositos hasta su utilización.-

El catalizador según invención está apropiado en especial para la fabricación de anhídrido maleico por oxidación de benzol con oxígeno, en especial aire, a cuyo efecto el mismo presenta una elevada selectividad dando además por resultado volúmenes de producción. El catalizador es introducido en un tubo catalizador de por ejemplo 21 x 25 mm de sección y aproximadamente 4 m de longitud que es refrigerado por una fusión de sal (por ejemplo mediante una mezcla auténtica de nitrato de calcio y nitrito sódico) que tiene una velocidad de circulación de aproximadamente 0,8 - 1/m seg. En dicho tubo se introduce una mezcla de benzol aire en una proporción de 1,5 mol de benzol por 100 ml de aire, - siendo la velocidad de entrada de 2.000 - 3000 N 1/hora. La temperatura de oxidación estriba entre 350 y 440°C preferentemente - entre 380 y 420°C.-

Con el fin de aislar el anhídrido maleico formado, los gases de reacción son conducidos a través de agua. La solución acuosa entonces es titulada, calculándose el volumen de producción en proporción con la cantidad total de benzol empleado.-

Se ha realizado diferentes ensayos a diferentes temperaturas. Los ejemplos 1 y 2 se distinguen entre sí en la velocidad volumétrica, y con ello en la pasada de benzol, mientras que quedan iguales la temperatura, la proporción benzol/aire y el catalizador antes descrito.-

15 MAR 1954

384622

EJEMPLO 1º

	Baño de sal temperatura °C	Velocidad volumetrica	Benzol tubo /n gr.	Benzol en aire Mol %	Volumen de producción %
155	360	2000	90	1,23	88
	365	"	"	"	91,4
160	370	"	"	"	94,3
	375	"	"	"	96,1
	380	"	"	"	94,9
	390	"	"	"	92,5

EJEMPLO 2º

	Baño de sal temperatura °C	Velocidad volumetrica	Benzol tubo/n gr.	Benzol en aire Mol %	Volumen de producción %
165	360	2800	120	1,23	86
	370	"	"	"	88
170	375	"	"	"	91,9
	380	"	"	"	94,0
	385	"	"	"	92,1
	390	"	"	"	91,5

175 Como se observa, origina la mayor velocidad volumétrica una disminución en el volumen de producción, más incluso a velocidad volumétrica extraordinariamente elevada (ejemplo 2º) los volúmenes de producción son sin embargo todavía muy elevados.-

180 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención se hace constar que en la misma podrían ser variables los materiales dimensiones y en general aquellos otros de talles accesorios o secundarios que no alteren cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.-

Los términos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito debiéndose interpretar

384622



- 7 -

185 en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:

190 1ª.- Procedimiento para la fabricación de anhídrido maleico mediante oxidación catalítica en la fase gaseosa; el que se realiza en la fase gaseosa mediante gases que contienen oxígeno, obteniéndose el catalizador mediante impregnación de un vehículo poroso con una solución de sustancias componentes para catalizadores y la siguiente calcinación, conteniendo el mismo combinaciones
195 tanto de molibdeno como de vanadio, caracterizado por un contenido de óxido expresado estequiométricamente en partes en peso de 1 parte de MoO_3 , 1,2 - 2,5 partes de V_2O_5 , 0,2 - 1,1 partes de Bi_2O_3 , 0,02 - 0,05 partes de P_2O_5 , 0,03 - 0,06 partes de Na_2O y 0,03 - 0,30 partes de SiO_2 .-

200 2ª.- Procedimiento para la fabricación de anhídrido maleico mediante oxidación catalítica en la fase gaseosa; según reivindicación 1ª, caracterizado porque el vehículo poroso es principalmente de alumina.-

205 3ª.- Procedimiento para la fabricación de anhídrido maleico mediante oxidación catalítica en la fase gaseosa; según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque un vehículo poroso es impregnado con una solución de las sustancias componentes del catalizador, siendo secado durante 7 - 8 horas a una temperatura de menos de 100º y luego calcinado durante 3 - 7 horas a una temperatura
210 de más de 400ºC en un recinto cerrado que permite solo el escape de los gases separados.-

4ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ANHIDRIDO MALEICO MEDIANTE OXIDACION CATALITICA EN LA FASE GASEOSA".-

me

Consta la presente memoria descriptiva de

15 MAR 1974

- 8 - 384622

ocho hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 15 MAR. 1974

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

Emilio García Arceaga