



20 / 1975

424314

F.E. 28-11-75

P.- 56.923

43-21-4065A SP

Int. Cl.: <u>B01j</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St.  
Louis, Missouri 63166, Estados Uni-  
dos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UN  
CATALIZADOR" (Clase Internacional B01j)



20 1950

424314

FUNDAMENTO DEL INVENTO

Este invento se refiere a catalizadores que contienen vanadio, y particularmente a catalizadores que contienen vanadio tetravalente. El invento se ejemplifica con catalizadores que contienen vanadio empleados en la fabricación de anhídridos de ácidos dicarboxílicos por oxidación de hidrocarburos y especialmente a la preparación de catalizadores para producir anhídrido maleico a partir de hidrocarburos saturados, tal como butano.

El anhídrido maleico tiene un interés comercial significativo en todo el mundo. Se emplea solo o en combinación con otros ácidos en la fabricación de resinas alquídicas y de poliéster. Es también un producto intermedio versátil para la síntesis química. Cada año se producen cantidades significativas de anhídrido maleico para satisfacer estas necesidades.

La técnica anterior muestra que los catalizadores de vanadio son muy adecuados para la producción de anhídrido maleico a partir de hidrocarburos, generalmente hidrocarburos insaturados y además la técnica anterior muestra que los catalizadores de fósforo-vanadio-oxígeno pueden prepararse

424314

20 MAR 1971



de varios modos. Por ejemplo, estos catalizadores pueden prepararse por precipitación de cualquiera de los compuestos de vanadio y fósforo con o sin un soporte a partir de una dispersión coloidal de los  
5 ingredientes en un líquido inerte, y calcinando después el precipitado. Los catalizadores pueden prepararse también disolviendo compuestos de vanadio y fósforo en un disolvente común y depositando después el compuesto de fósforo-vanadio-oxígeno resul-  
10 tante de la solución sobre un soporte.

Muchos procedimientos de la técnica anterior para la preparación de catalizadores de vanadio muestran que es preferible reducir el vanadio en solución al estado tetravalente. Por tanto, la técnica  
15 anterior muestra que los compuestos de vanadio pueden ponerse en contacto con un ácido reductor tal como ácido clorhídrico o ácido oxálico, y luego calentarse hasta que el vanadio se reduce al estado de valencia menor que cinco antes de que los com-  
20 puestos sean recuperados y empleados subsiguientemente como catalizadores.

Aunque los procedimientos de la técnica anterior proporcionan catalizadores aceptables, en tales procedimientos existen dificultades de tra-  
25 tamiento inherentes. Como ejemplo, cuando se emplea

424314



ácido oxálico, se producen cantidades abundantes in-  
deseables de productos de descomposición de oxalato  
y tales productos de descomposición de oxalato difi-  
cultan frecuentemente disponer de un equipo de ela-  
5 boración convencional. Por otro lado, cuando se em-  
plea ácido clorhídrico como ácido reductor, durante  
las etapas de calentamiento se desprenden cloro y  
ácido clorhídrico en exceso, y pueden ser altamente  
corrosivos para el equipo de tratamiento empleado  
10 para preparar el catalizador. Además, los procedi-  
mientos de la técnica anterior requieren calenta-  
miento durante largos periodos de tiempo, algunas  
veces tanto como varios días, para disolver los com-  
puestos de vanadio y reducir el vanadio al estado  
15 tetravalente.

Estas y otras desventajas de la técnica  
anterior son superadas por el presente procedimien-  
to para preparar catalizadores que contienen vana-  
dio que implica el empleo de un compuesto de fósfo-  
20 ro trivalente.

#### RESUMEN DEL INVENTO

Un objeto de este invento es proporcionar  
25 un procedimiento mejorado para la preparación de



424314

catalizadores que contienen vanadio. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la preparación de catalizadores de fósforo-vanadio-oxígeno. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para preparar catalizadores de fósforo-vanadio-oxígeno mejorados adecuados para convertir hidrocarburos no aromáticos en anhídrido maleico. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para preparar catalizadores de fósforo-vanadio-oxígeno mejorados particularmente adecuados para convertir butano en anhídrido maleico.

Estos y otros objetos se logran en un procedimiento para preparar un catalizador que contiene vanadio tetravalente en donde algo de vanadio pentavalente es convertido en vanadio tetravalente, la mejora que comprende poner en contacto el compuesto de vanadio pentavalente con un compuesto de fósforo trivalente. El procedimiento se ejemplifica en esta Memoria en un procedimiento para preparar un catalizador de fósforo-vanadio-oxígeno en donde un compuesto de vanadio se pone en contacto con un compuesto de fósforo trivalente bajo unas condiciones que proporcionen una cantidad sustancial de vanadio tetravalente y formar un precursor de fósforo-vanadio-oxígeno.



424314

Ampliamente descritos, los catalizadores de este invento se preparan poniendo en contacto un compuesto de vanadio pentavalente con un compuesto de fósforo trivalente para proporcionar un precursor por catalizador que contiene una cantidad sustancial de vanadio tetravalente seguido de calcinación.

Para los fines de este invento, la expresión "actividad catalítica" significa la capacidad de un catalizador para convertir un material de alimentación particular tal como butano a una temperatura particular en otros compuestos. El término "selectividad" significa la proporción entre los moles de anhídrido maleico obtenido y los moles de hidrocarburo reaccionado. El término "rendimiento" significa la proporción entre los moles de anhídrido maleico obtenido y los moles de hidrocarburo introducidos en la reacción. La expresión "velocidad espacial" significa el volumen por horas de la alimentación gaseosa expresado en centímetros cúbicos (cc) a 15°C y presión atmosférica normal dividido por el volumen aparente del catalizador expresado en centímetros cúbicos (cc), siendo dicho parámetro expresado en cc/cc/hora.

Un ejemplo de la utilidad de este invento



424314

para preparar catalizadores de vanadio tetravalente se presenta cuando los catalizadores se preparan por contacto de un compuesto de vanadio pentavalente con un compuesto de fósforo trivalente en un medio ácido para proporcionar un precursor de catalizador de fósforo-vanadio-oxígeno, que contiene una cantidad sustancial de vanadio tetravalente, recuperando el precursor de catalizador, transformando el precursor de catalizador en estructuras para el empleo en un reactor de anhídrido maleico y calcinando el precursor de catalizador estructurado para formar el catalizador.

Los compuestos de vanadio útiles como fuente de vanadio en los precursores de catalizador son los conocidos en la técnica como útiles para preparar catalizadores para oxidar hidrocarburos. Los compuestos de vanadio adecuados comprenden: óxidos de vanadio tal como pentóxido de vanadio y similares; oxihaluros de vanadio tal como tricloruro de vanadilo, tribromuro de vanadilo y similares; ácidos que contienen vanadio tal como ácido metavanádico, ácido pirovanádico y similares; sales de vanadio tal como metavanadato de amonio, sulfato de vanadio, fosfato de vanadio, formiato de vanadilo, oxalato de vanadilo y similares. Sin embargo, se

4243 124 1487



prefiere al pentóxido de vanadio.

Los compuestos de fósforo trivalente útiles para proporcionar una cantidad sustancial de vanadio tetravalente en los precursores de catalizador son también los conocidos en la técnica. Los compuestos de fósforo trivalente adecuados comprenden: ácidos fosforosos tal como ácido ortofosforoso, ácido pirofosforoso, ácido metafosforoso, ácido hipofosforoso y similares; trihaluros de fósforo tal como tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo, triyoduro de fósforo y similares; óxidos de fósforo trivalente tal como trióxido de fósforo y similares; fosfitos orgánicos por ejemplo, compuestos del tipo  $P(OR)_3$  en donde R es un grupo arilo o alcoholo tal como fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tripropilo, fosfito de etilo y propilo y similares. Sin embargo, se prefieren los ácidos fosforosos tal como el ácido ortofosforoso.

Como fuente adicional de fósforo en los precursores de catalizador, pueden emplearse compuestos de fósforo pentavalente conocidos en la técnica como útiles para preparar catalizadores para oxidar hidrocarburos. Los compuestos de fósforo pentavalente adecuados comprenden: ácidos fosfóricos tal como ácido metafosfórico, ácido ortofosfórico, ácido

424314



trifosfórico, ácido pirofosfórico y similares; óxi-  
dos de fósforo tal como pentóxido de fósforo y si-  
milares; haluros de fósforo tal como oxioduro de  
fósforo, pentacloruro de fósforo, oxibromuro de fós-  
5 foro y similares; y compuestos de organofósforo tal  
como fosfato de etilo, fosfato de metilo y simila-  
res. Sin embargo, se prefieren los ácidos fosfóri-  
cos, tal como ácido ortofosfórico y pentóxido de  
fósforo.

10                    Para preparar los precursores de catali-  
zador por el procedimiento del presente invento,  
se pone en contacto una cantidad predeterminada del  
compuesto de vanadio, en el cual el vanadio está en  
estado pentavalente, en un medio ácido con una can-  
15 tidad suficiente de compuesto de fósforo trivalente  
para proporcionar una cantidad sustancial, por ejem-  
plo al menos 50% de átomos de vanadio tetravalente.  
Es preferible emplear una cantidad estequiométrica  
de compuestos de fósforo trivalente para proporci-  
20 nar vanadio tetravalente y más preferiblemente aún  
emplear un exceso de la cantidad estequiométrica del  
compuesto de fósforo trivalente para asegurar que  
sustancialmente todo el vanadio está en estado te-  
travalente. Se prefiere emplear ácido fosforoso co-  
25 mo compuesto de fósforo trivalente que suministra

424314



un medio ácido para formar el precursor y proporcio-  
na el vanadio tetravalente. La solución ácida que  
contiene el compuesto de fósforo trivalente y el  
compuesto de vanadio se calienta hasta obtener una  
5 solución azul, que indica que una cantidad sustan-  
cial de vanadio está en estado tetravalente. La can-  
tidad de tiempo requerida para disolver los compues-  
tos de fósforo y vanadio y proporcionar una canti-  
dad sustancial de vanadio en estado tetravalente pa-  
10 ra formar los precursores de catalizador varía de  
tanda a tanda, dependiendo de los compuestos emplea-  
dos como materiales de partida y de la temperatura  
a la que se calientan los compuestos. Sin embargo,  
como comprenderán los expertos en la técnica, puede  
15 analizarse una parte alícuota de la solución para  
asegurar que la mayor parte del vanadio está en  
estado tetravalente. En general, sin embargo, es  
suficiente calentar la solución a al menos 100°C  
durante aproximadamente cuatro horas.

20 La relación atómica de fósforo a vanadio  
en el precursor es importante puesto que controla  
la proporción atómica de fósforo a vanadio en el  
catalizador final. Cuando los precursores de fósfo-  
ro-vanadio-oxígeno contienen una proporción atómica  
25 de fósforo a vanadio inferior a aproximadamente 1:2

424314

20.000



o superior a aproximadamente 2:1, el rendimiento de anhídrido maleico empleando el catalizador preparado a partir de estos precursores es tan bajo que no tiene significado comercial. Se prefiere que los  
5 precursores de fósforo-vanadio-oxígeno tengan una proporción atómica de fósforo a vanadio en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,5:1. Cuando el catalizador se emplea para convertir una alimentación que principalmente es butano  
10 en anhídrido maleico, es más preferible aún que el precursor tenga una relación atómica de fósforo a vanadio de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,2:1 es decir aproximadamente 1,1:1.

Además de los compuestos de fósforo tri-  
15 valentes, el fósforo adicional puede emplearse para alcanzar la proporción atómica de fósforo a vanadio en los precursores de fósforo-vanadio-oxígeno. Mientras que los compuestos de fósforo trivalente pueden emplearse como única fuente de fósforo,  
20 los compuestos de fósforo pentavalente pueden emplearse como una fuente adicional de fósforo y se prefiere su empleo con los compuestos de fósforo trivalente porque diluyen la concentración del compuesto de fósforo trivalente y disminuyen la proba-  
25 bilidad de formar compuestos de vanadio divalente

424314

20 1922



o trivalente.

Después que se mezclan los compuestos de vanadio y fósforo y una cantidad sustancial de vanadio está en estado tetravalente es necesario recuperar los precursores de fósforo-vanadio-oxígeno. Las técnicas para recuperar los precursores de fósforo-vanadio-oxígeno de la solución son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los precursores pueden depositarse de la solución acuosa sobre un soporte, tal como alúmina u óxido de titanio, o los precursores pueden secarse por calentamiento suave para proporcionar precursores de fósforo-vanadio-oxígeno.

Después de ser recuperados los precursores de fósforo-vanadio-oxígeno, son transformados en estructuras adecuadas para el empleo en un reactor de anhídrido maleico. Las técnicas para formar estructuras apropiadas de los precursores para el empleo en un reactor de lecho fluidizado o en un reactor de tipo cambiador de calor de tubo fijo son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los precursores pueden estructurarse para empleo en un reactor de lecho fluidizado depositando los precursores de fósforo-vanadio-oxígeno sobre un soporte. Alternativamente, los precursores secos

424314



5 pueden triturarse para empleo en un reactor de le-  
cho fluidizado. Por otro lado, los precursores pue-  
den estructurarse para empleo en un reactor de tubo  
fijo por granulación o formación de tabletas de los  
precursores.

10 Después que los precursores de fósforo-va-  
nadio-oxígeno se transforman en estructuras que se-  
rán empleadas en un reactor de anhídrido maleico  
los precursores se calcinan en una atmósfera iner-  
te, tal como nitrógeno o gas noble, a temperaturas  
de aproximadamente 350°C a aproximadamente 600°C al  
menos durante aproximadamente 2 horas, para propor-  
cionar los catalizadores del presente invento.

15 Sin embargo, para aquellos precursores de  
fósforo-vanadio-oxígeno que tienen una proporción  
atómica de fósforo a vanadio superior a 1:1, se pre-  
fiere convertir parte del vanadio tetravalente en  
vanadio pentavalente durante la etapa de calcina-  
ción. El vanadio tetravalente puede convertirse en  
20 vanadio pentavalente por calcinación del precursor  
en aire a temperaturas de aproximadamente 350°C a  
aproximadamente 600°C hasta que aproximadamente el  
20 a aproximadamente el 80% de los átomos de vana-  
dio hayan sido convertidos en vanadio pentavalente.  
25 Si más de aproximadamente el 80% de los átomos de



424314

vanadio se convierten en vanadio pentavalente, causado generalmente por calcinación demasiado larga o a una temperatura demasiado alta, la selectividad del catalizador resultante y el rendimiento del anhídrido maleico disminuyen marcadamente. Por otro lado, la conversión de menos de aproximadamente el 20% de los átomos de vanadio durante la calcinación en aire no parece ser más beneficiosa que la calcinación en una atmósfera inerte. Se ha encontrado que la calcinación a 500°C durante aproximadamente 4 horas es generalmente suficiente.

Después de haber sido calcinado el precursor de fósforo-vanadio-oxígeno, el catalizador así formado se colocó en un reactor empleado para convertir hidrocarburos en anhídrido maleico. Después de esto la mezcla de un hidrocarburo y aire se puede hacer pasar a través del catalizador a temperaturas entre aproximadamente 350°C y 600°C a concentraciones de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en moles de hidrocarburo y a una velocidad espacial de hasta 3000 cc/cc/hora para producir anhídrido maleico.

Sin embargo, como es bien conocido en la técnica, el rendimiento inicial de anhídrido maleico puede ser bajo, y si esto ocurre, el catalizador

424314 20



puede "acondicionarse" haciendo pasar bajas concen-  
traciones de hidrocarburo en aire a velocidades es-  
paciales bajas a través del catalizador, durante un  
periodo de tiempo, antes de comenzar las operaciones  
5 de producción.

Los catalizadores del presente invento  
son útiles en una diversidad de reactores para con-  
vertir los hidrocarburos en anhídrido maleico. Tan-  
to los reactores de lecho fluidizado como los reac-  
10 tores de tipo cambiador de calor de tubo fijo son  
satisfactorios y los detalles de la operación de  
tales reactores son bien conocidos por los expertos  
en la técnica. La reacción para convertir los hidro-  
carburos en anhídrido maleico requiere solamente  
15 hacer pasar los hidrocarburos mezclados con un gas  
que contiene oxígeno libre, tal como aire o aire en-  
riquecido con oxígeno, a través del catalizador a  
temperaturas elevadas. La mezcla de hidrocarburo y  
aire se hace pasar a través del catalizador a una  
20 concentración de aproximadamente 1 a aproximadamen-  
te 10% en moles de hidrocarburo a una velocidad es-  
pacial de aproximadamente 100 a 3000 cc/cc/hora y  
a temperaturas entre aproximadamente 350°C y apro-  
ximadamente 600°C para proporcionar altos rendimien-  
25 tos de anhídrido maleico.

424314

20



El anhídrido maleico producido empleando los catalizadores de este invento puede recuperarse por gran número de medios bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el anhídrido maleico puede recuperarse por condensación directa o absorción en medios adecuados con separación y purificación subsiguiente del anhídrido.

Gran número de hidrocarburos no aromáticos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono pueden convertirse en anhídrido maleico empleando los catalizadores del presente invento. Solamente es necesario que el hidrocarburo no contenga menos de 4 átomos de carbono en una cadena recta. Como ejemplo, el hidrocarburo saturado preferido es el butano, pero el isobutano que no contiene 4 átomos de carbono en una cadena recta, no es satisfactorio para la conversión en anhídrido maleico aunque su presencia no es perjudicial. Además del butano, otros hidrocarburos saturados dentro del alcance del invento incluyen pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos, decanos, o mezclas de cualquiera de ellos con o sin butano. Además de hidrocarburos saturados pueden emplearse hidrocarburos no saturados. El hidrocarburo no saturado preferido es el buteno, pero otros hidrocarburos no saturados dentro del alcance de este



424314

invento incluyen butadieno, pentenos, hexenos, heptenos, octenos, nonenos, decenos o mezclas de cualquiera de ellos con o sin buteno. Son satisfactorios los compuestos cíclicos tales como ciclopentano o  
5 ciclopenteno o compuestos oxigenados tales como furano, dihidrofurano o incluso alcohol tetrahidrofurfurílico. Además, los materiales de alimentación antes mencionados no son necesariamente sustancias puras, sino que pueden ser hidrocarburos de calidad  
10 técnica.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

En el método preferido de fabricación de  
15 los catalizadores de este invento, un compuesto de vanadio pentavalente, tal como pentóxido de vanadio, se pone en contacto con una mezcla de ácido fosforoso y ácido fosfórico en tales cantidades que la proporción atómica de fósforo a vanadio sea aproximadamente de 1,1:1. La mezcla ácida debe contener  
20 ácido fosforoso en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para reducir todo el vanadio a vanadio tetravalente. La mezcla de los compuestos de fósforo y vanadio se calienta luego para formar un  
25 precursor de fósforo-vanadio-oxígeno. Puede emplear-



424314

se un calentamiento a 100°C durante tanto tiempo como 24 horas para proporcionar vanadio tetravalente y formar el precursor, pero el tiempo de calentamiento puede acortarse sustancialmente por calentamiento de la mezcla hasta una temperatura tan alta como 500°C a presiones superiores a la atmosférica. Se prefiere colocar la mezcla de los compuestos de fósforo y vanadio en un sistema cerrado a la temperatura ambiente, y luego calentar la mezcla hasta aproximadamente 150°C en el sistema cerrado tal como un autoclave con agitación durante aproximadamente 3 horas para proporcionar vanadio tetravalente y formar el precursor de fósforo-vanadio-oxígeno.

En la etapa siguiente, la solución acuosa que contiene el precursor de fósforo-vanadio-oxígeno se evapora hasta sequedad. Luego, se añade desde aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso de agua al precursor para formar una masilla. Alternativamente, solo se separa tanta agua de la solución acuosa del precursor de fósforo-vanadio-oxígeno como sea necesaria para formar una masilla viscosa. La cantidad de agua en la masilla no es crítica siempre que haya suficiente agua para permitir la transformación de la masilla en una estructura adecuada como por extrusión o granulación, pe-



424314<sup>20</sup>

ro no tanta agua como para dar lugar a que la masilla se disgregue fácilmente después de formarse. Una masilla que contiene menos de aproximadamente 10% en peso de agua es difícil de extruir mientras que  
5 una masilla que contiene más de aproximadamente 40% en peso de agua se disgregará normalmente y no conservará su forma. Sin embargo, debe observarse que pueden añadirse a la masilla diversos aditivos tal  
10 como un agente gelificante o un lubricante que pueden alterar las propiedades de extrusión de la masilla, como saben los expertos en la técnica. La masilla del precursor y agua se estructura luego por extrusión de la masilla a través de una matriz, se  
15 seca el extruido y se divide el extruido en gránulos o tabletas. Alternativamente, el extruido puede dividirse en gránulos antes de secarlo y se prefiere este último procedimiento.

Después, los precursores estructurados se calcinan a 500°C durante aproximadamente 4 horas en  
20 aire para formar los catalizadores de fósforo-vanadio-oxígeno.

Este invento se ilustra, pero sin estar limitado, por los siguientes ejemplos.

20 MAR 1954



424314

EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizadores por el procedimiento de este invento para empleo en un reactor de lecho fijo.

Se preparó un catalizador de fósforo-vanadio-oxígeno añadiendo lentamente 133,08 gramos de pentóxido de vanadio a una mezcla de 450 mililitros de agua, 50,6 gramos de ácido fosfórico al 85% y 91,7 gramos de ácido fosforoso al 99,4%. La proporción atómica de fósforo a vanadio era aproximadamente de 1,05:1. La cantidad de ácido fosforoso equivalía aproximadamente al 50% en exceso del ácido fosforoso requerido para convertir vanadio pentavalente en vanadio tetravalente. La mezcla de los compuestos de vanadio y fósforo se colocó en un autoclave, que fue luego calentado a 100°C y después se cerró herméticamente. Luego, el autoclave que contenía los compuestos de vanadio y fósforo se calentó a aproximadamente 145°C durante aproximadamente tres horas. Después el autoclave se enfrió y abrió, se observó un precursor de fósforo-vanadio-oxígeno en suspensión acuosa.

El precursor se separó del agua por filtración y dicho precursor se lavó con agua varias veces.

20 MAR.



424314

Luego, se mezclaron aproximadamente 20% en peso de agua, basada en el peso del precursor, con el precursor para formar una masilla viscosa, que luego fue extruida a través de una matriz de 5,5 mm de diámetro. El extruido fue luego cortado en gránulos de aproximadamente 5,5 mm de longitud. La masilla estructurada fue luego dejada secar al aire, calentada a aproximadamente 90°C en un horno para evaporar el agua restante, y luego calcinada a aproximadamente 500°C durante 4 horas para formar un catalizador de fósforo-vanadio-oxígeno.

Aproximadamente 50 cc de los gránulos del catalizador fueron cargados en un reactor de vidrio de lecho fijo de 25,4 mm de diámetro exterior, el cual se cree que da resultados comparables a los obtenidos en un reactor de producción. El catalizador se acondicionó por paso de una mezcla de aire con 1,5 moles por ciento de butano sobre el catalizador a una velocidad espacial de aproximadamente 1327 cc/cc/hora a una temperatura de aproximadamente 440°C durante aproximadamente 16 horas. Después se produjo anhídrido maleico empleando una mezcla de aire y 3 moles por ciento de butano a una velocidad espacial de aproximadamente 2800 cc/cc/hora a 440°C. Después que se produjo anhídrido maleico



424314

durante 50 horas, el rendimiento fue de aproximadamente 39%.

#### EJEMPLO II

- 5 Este ejemplo ilustra la preparación de catalizadores por el procedimiento de este invento empleando ácido fosforoso al 10% en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para proporcionar vanadio tetravalente.
- 10 Se preparó un catalizador como en el Ejemplo I excepto que se añadieron 133,08 gramos de pentóxido de vanadio a una mezcla de 450 mililitros de agua, 84,4 gramos de ácidos fosfórico al 85% y 66,04 gramos de ácido fosforoso al 99,4% para proporcionar
- 15 aproximadamente ácido fosforoso al 10% en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para proporcionar vanadio tetravalente. La masilla obtenida por el procedimiento fue extruida a través de una matriz de 1,6 mm de diámetro, y la masilla extruida se cortó en longitudes de 1,6 mm para formar
- 20 gránulos. Después que los gránulos se secaron y calcinaron, se colocaron en un reactor de tubo fijo de 12,7 mm de diámetro. Después se produjo anhídrido maleico a 440°C empleando una mezcla de aire y 5
- 25 moles % de butano a una velocidad espacial de apro-

424314 26 78



ximadamente 2800 cc/cc/hora. Después de 50 horas de producción de anhídrido maleico, el rendimiento de anhídrido maleico fue de aproximadamente 35%.

5

### EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizadores por el procedimiento de este invento para empleo en un reactor de lecho fluidizado.

10

Se preparó un catalizador como en el Ejemplo II excepto que en el lugar de formar una masilla a partir del precursor lavado, el precursor se secó en un baño de vapor y luego se trituró por molien-  
da hasta formar un polvo de 44 a 354 micras de tamaño. Cuando este polvo se colocó en un reactor de le-  
cho fluidizado de vidrio de 33 mm de diámetro interior y se hizo pasar a través del catalizador una  
mezcla de 4 moles por ciento de butano en aire a una temperatura de aproximadamente 463°C y a una  
velocidad espacial de 400 cc/cc/hora, se obtuvo  
anhídrido maleico con un rendimiento de 40,9% después de 12 horas de producción.

15

20

### EJEMPLO IV

25

Este ejemplo también ilustra la prepara-

424314



ción de catalizadores por el procedimiento de este invento para empleo en un reactor de lecho fluidizado.

5 Se preparó un catalizador como en el Ejemplo II excepto que en lugar de filtrar el precursor a partir de la suspensión acuosa, el precursor en la suspensión acuosa se introdujo en un baño de vapor y se evaporó hasta sequedad. El precursor restante seco fue triturado después por molienda del  
10 precursor hasta formar un polvo. Luego, el polvo se introdujo en un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio. Empleando una alimentación de una mezcla de 5% en moles de butano y aire a una velocidad espacial de 400 cc/cc/hora, se produjo anhídrido maleico con un rendimiento de 35,3% después  
15 de 12 horas de producción a 463°C.

#### EJEMPLO V

20 Este ejemplo ilustra la preparación de catalizadores por el procedimiento de este invento empleando un trihaluro de fósforo.

Se preparó un catalizador como en el Ejemplo I excepto que a 450 mililitros de agua se añadieron  
25 51 gramos de tricloruro de fósforo, que se hidro-

424314

20 MAR



liza para formar ácido fosforoso y ácido clorhídrico, 41,5 gramos de ácido fosfórico al 85%, y 133 gramos de pentóxido de vanadio para formar un precursor que tiene una proporción atómica de fósforo a vanadio de aproximadamente 1,05:1. Después de 50 horas de producción a 440°C, se produjo anhídrido maleico con un rendimiento de aproximadamente 32% empleando 3% en moles de butano en aire a una velocidad espacial de aproximadamente 2800 cc/cc/hora.

10 Aunque el invento ha sido descrito en términos de realizaciones específicas que se han descrito con considerable detalle, debe comprenderse que esto es solo a modo de ilustración y que el invento no está necesariamente limitado a ellas, puesto que serán evidentes para los expertos en la técnica realizaciones alternativas y técnicas de operación en vista de la descripción. Como ejemplo, los aditivos pueden añadirse al catalizador para mejorar su rendimiento o disminuir la temperatura de 15 operación. Por consiguiente, están consideradas las modificaciones que pueden hacerse sin salirse del espíritu del invento descrito.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Marzo de 1973, bajo el N° 342.325, se acoge a 25

20 MAR



424314

los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva  
10 que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar un catalizador que contiene vanadio tetraivalente, en el cual el vanadio pentavalente se convierte en vanadio tetraivalente, en donde la mejora comprende poner en contacto el compuesto de vanadio pentavalente con un compuesto de fósforo trivalente.

20 2ª.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1ª, para preparar un catalizador de fósforo-vanadio-oxígeno en donde un compuesto de vanadio pentavalente se pone en contacto con un compuesto de fósforo bajo unas condiciones que proporcionan una cantidad sustancial de vanadio tetra-  
25

13.3.74  
H.M.C.



26 DEC 1974

valente es ácido ortofosforoso.

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en donde el compuesto de fósforo trivalente es tricloruro de fósforo.

5  
10  
10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, que comprende poner en contacto un compuesto de vanadio con un compuesto de fósforo trivalente, y calentar el compuesto de vanadio y el compuesto de fósforo en un sistema cerrado por encima de 100°C durante un tiempo suficiente para formar un precursor de fósforo-vanadio-oxígeno.

15  
20  
11<sup>a</sup>.- Un procedimiento mejorado según la reivindicación 1<sup>a</sup>, para preparar un catalizador de fósforo-vanadio-oxígeno que tiene una proporción atómica de fósforo a vanadio de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1 en donde el pentóxido de vanadio se pone en contacto con ácido fosfórico bajo unas condiciones que proporcionan vanadio tetravalente y forman un precursor de fósforo-vanadio-oxígeno, en donde la mejora comprende emplear ácido fosforoso para proporcionar una cantidad sustancial de vanadio tetravalente.

25  
12<sup>a</sup>.- Un procedimiento mejorado para preparar un catalizador.

Tal y como se ha descrito en la Memo-

18-12-74

- 28 -

*Rey*

424314

26

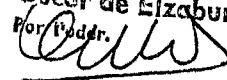


ria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26 DIC. 1974

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Vddr.  


18-12-74  
VGD.

- 29 -

