

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	<b>428793</b>	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	<b>31 JUL. 1974</b>	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
<b>36943/73</b>	<b>3 Agosto 1973</b>	<b>G. BRETAÑA</b>
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<b>C07C</b>	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
<b>PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ANHIDRIDO MALEICO</b>		
(71) SOLICITANTE (S)		
<b>UCB, S.A.</b>		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
<b>SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES (Belgica) 4, Chaussée de Charleroi</b>		
(72) INVENTOR (ES)		
<b>Rene LEMAL y Jacques VEXEMANS, los cuales ceden todos sus derechos a la sociedad solicitante.</b>		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
<b>D. FRANCISCO JAVIER PLAZA Y SAENZ DE CENZANO</b>		

La presente invención se refiere a la fabricación de anhídrido maleico mediante oxidación catalítica de butano en fase de vapor con el oxígeno molecular y los catalizadores utilizados en este procedimiento.

5.-

Hasta hace poco, la materia básica utilizada para la fabricación del anhídrido maleico era exclusivamente el benceno, teniendo en cuenta la rarefacción y el coste de esta materia prima, se está intentando actualmente el sustituirla por otros hidrocarburos derivados del petróleo, y especialmente por el butano. Pero el butano es difícil de oxidar en anhídrido maleico y hasta hace poco no ha podido disponerse de catalizadores especialmente indicados para esta síntesis.

10.-

15.-

Así por ejemplo, en las patentes belgas No. 791.770 y 801.138, se describe la preparación de catalizadores que se componen de fósforo y de vanadio en una forma oxidada, cuya actividad para la oxidación del butano en anhídrido maleico permite entrever una aplicación práctica. Sin embargo, la fabricación de estos catalizadores es delicada, porque deben someterse a un tratamiento térmico en condiciones de temperaturas muy precisas y en presencia de una atmósfera gaseosa cuya composición debe respetarse escrupulosamente, lo cual es difícil de conseguir en una instalación industrial.

20.-

25.-

Otros han intentado mejorar la actividad de los catalizadores P/V añadiéndoles activadores. De este modo, en la solicitud de patente alemana D.O.B. 2.248.746, se describen catalizadores P/VFe, en los

30.-

- que la relación P/V es de 1 a 20 átomos de P por átomo de V siendo la relación Fe/V de 0,2 a 10 átomos de Fe por átomo de V. Sin embargo, los rendimientos de anhídrido maleico siguen siendo bastantes moderados, sin alcanzar en ningún caso el 30% en peso. En la patente belga N<sup>o</sup>.791.294, se describe la utilización de catalizadores de tipo P/V a los que se añade como activador, cinc, cobre, bismuto o litio, siendo respectivamente las proporciones de P/V/activador de 0,05-5 átomos/1 átomos/0,05-0,5 átomos.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- La solicitante, ha realizado trabajos tendentes a descubrir la existencia de otros elementos susceptibles de ser utilizados como activadores para los catalizadores V/P destinados a la oxidación del butano en anhídrido maleico. Estos trabajos han demostrado que el cobalto, el níquel y el cadmio, pueden utilizarse igualmente de manera muy ventajosa a tal efecto, y que los catalizadores preparados de tal manera no exigen ningún tratamiento térmico especial.
- En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de anhídrido maleico caracterizado por ponerse en contacto en fase de vapor, una mezcla de butano y de oxígeno molecular con un catalizador en el que se contenga fósforo, vanadio y oxígeno, y por lo menos un activador metálico escogido entre el grupo formado por el cobalto, el níquel y el cadmio. Más concretamente, el catalizador utilizado conforme a la invención contiene de 0,5 a 3 átomos de fósforo por átomo de vanadio y de 0,05 a 0,5 átomos de activador metálico por átomo de vanadio.

5.- Como compuestos de fósforo utilizados para la preparación de catalizadores acordes con la invención, pueden utilizarse el pentóxido de fósforo, el ácido ortometa-piro-tri o polifosfórico o sus sales de amonio, el oxiclорuro de fósforo, el tri o pentacloruro de fósforo, fosfatos de cobalto, fosfatos de níquel, fosfatos de cadmio, etc.

10.- Entre los compuestos de vanadio que convienen para la preparación de catalizadores, pueden citarse al tri o pentóxido de vanadio al mono, di o tricloruro de vanadio, al metavanadato de amonio, al fosfato de vanadio, al ácido meta o pirovanádico, al oxalato de vanadio, etc.

15.-, Los compuestos de cobalto, de níquel y de cadmio utilizados para incorporar tales elementos a los catalizadores de la presente invención, son los óxidos, los hidróxidos, las sales como el carbonato, el cloruro, el nitrato, el oxalato, etc.; igualmente pueden ya contener fósforo y/o vanadio y por ejemplo presentarse bajo la forma de fosfatos, de vanadatos, de fovanadatos, etc, de cobalto, de níquel y/o de cadmio. Puede considerarse además la posibilidad de utilización de cobalto, de níquel y/o de cadmio, en forma elemental, en el supuesto de que se transformen en sales en las condiciones de preparación de los catalizadores.

25.- Se prepara el catalizador según la invención disolviendo el compuesto de vanadio en agua o en un alcohol alifático en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> por medio del ácido clorhídrico, el ácido oxálico o cualquier otro ácido que se volatiliza en el transcurso de la calcinación del catali-

30.-

zador.

5.- Según el compuesto de vanadio y el disolvente utilizados, puede resultar necesario un calentamiento o un enfriamiento de una duración variable, para efectuar la disolución.

10.- El activador puede añadirse al mismo tiempo que el compuesto de vanadio o después de la disolución del mismo. El compuesto de fósforo se añade después de la disolución del compuesto de vanadio y del activador. Se calienta a continuación con reflujo entre 1/2 y 7 horas. Se evapora el disolvente y el residuo sólido desecado constituye el catalizador.

15.- Si el catalizador acorde con la invención se utilizase sin soporte, el residuo sólido triturado previamente en caso necesario, se conforma a modo de pastillas de 1 a 9 mm., para la catálisis en lecho fijo. Si el catalizador se emplea en lecho fluido, el residuo sólido se tritura en partículas de 10 a 150 micras.

20.- De cualquier manera, el catalizador de acuerdo con la invención puede utilizarse igualmente sobre un soporte. Este puede ser por ejemplo, la sílica, la alúmina, el carburo de silicio, el kieselguhr, etc. Para preparar los catalizadores según la invención, fijados en un soporte, puede añadirse éste último a la mezcla catalítica ya al comienzo de la preparación de la misma, o en una fase cualquiera en el transcurso de su preparación. De esta manera puede necesitarse el catalizador sobre el soporte una vez concluida la preparación del mismo, en el momento que todavía contiene el disolvente utilizado como agente de reacción, y evaporar des

25.-

30.-

pués el disolvente. Puede igualmente disponerse el mezclar en seco el catalizador y el soporte y comprimirlos en pastillas. Los catalizadores sobre soportes en la invención deberán presentar las dimensiones de las partículas anteriormente mencionadas, según que la catálisis se efectúa en lecho fijo o en lecho fluidizado.

5.-

La relación ponderal entre el catalizador y el soporte de catalizador puede variar entre 5/95 y 95/5.

10.-

El butano que debe convertirse en anhídrido maleico por el procedimiento catalítico según la invención, puede ser n-butano químicamente puro o, por razones económicas evidentes, butano técnico. Este contendrá con preferencia un contenido de n-butano lo más alto posible, por ejemplo del 90% o más; en general, las sustancias que acompañan al butano técnico, como por ejemplo el isobutano, el propano, los butanos, etc. no estorban a la conversión del n-butano en anhídrido maleico en el procedimiento según la invención.

15.-

20.-

Como gas que contiene oxígeno molecular con vistas a la oxidación catalítica del butano, se utiliza un gas cualquiera que contenga oxígeno molecular, con preferencia, aire. El aire puede ser anhidro o puede contener una cierta cantidad de vapor de agua, como por ejemplo la cantidad que corresponda a su grado higrométrico natural en condiciones ambientales.

25.-

No existen restricciones de ningún tipo en cuanto a la naturaleza del utillaje de aplicación de la invención. Pueden por tanto utilizarse todos los

30.-

reactores tradicionales para la catálisis en lecho fijo

5.- por ejemplo reactores mono o multitubulares, o para la catálisis en lecho fluido, por ejemplo, reactores en los que el lecho fluidizado puede ser descendente, ascendente o estacionario. El material de los reactores puede ser cualquiera de los materiales que se utilizan generalmente, siempre que no plantee en este caso problemas graves de corrosión. Podrá utilizarse por consiguiente como material, el acero dulce, un acero con mayor contenido de carbono, aceros aleados como 10.- por ejemplo el acero inoxidable, etc.

En el procedimiento de fabricación acorde con la invención, de anhídrido maleico a partir del butano, se hace pasar una mezcla gaseosa de butano y de un gas que contenga oxígeno molecular, con preferen- 15.- cia, aire, por el catalizador según la invención, a una temperatura de reacción de 350 a 550° C; si se desea, el aire y el butano pueden precalentarse conjuntamente o por separado, antes de llegar a la zona de reacción. La relación volumétrica entre el aire y el 20.- butano debe escogerse de manera que quede fuera de los límites de explosividad. En general, en caso de catálisis en lecho fijo, se utiliza del 1 al 2% en volumen de butano, para un 99 a 98% en volumen de aire; en caso de catálisis en lecho fluido, se utiliza del 1 al 25.- 4% en volumen de butano por el 99 a 96% en volumen de aire. Se opera a presión normal o, preferentemente, con una presión más elevada para compensar al menos las pérdidas de carga que experimenta la mezcla gaseosa de la reacción al atravesar el utillaje de produc- 30.- ción; por este motivo la presión de reacción podrá es-

5.- tar contenida positivamente entre 0,1 y 10 Kg/cm<sup>2</sup> en el monómetro. El tiempo de contacto de la mezcla buta no/aire con el catalizador conforme con la invención, varía entre 0,5 y 4 segundos aproximadamente, calculándose el tiempo de contacto en condiciones normales de temperatura (0° C) y de presión (760 mm Hg). A la salida del reactor, la mezcla gaseosa se trata para recuperar de la misma el anhídrido maleico a la manera tradicional, por ejemplo mediante condensación, por absorción sobre sólidos o por absorción en un disolvente líquido como el agua o un disolvente orgánico apropiado.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1.

15.- Este ejemplo describe la preparación en medio acuoso del catalizador P/V/O utilizado como contraste y la preparación de catalizadores activados conformes con la invención.

20.- Se disuelven con reflujo 65,1 partes en peso de pentóxido de vanadio en 1000 partes de ácido clorhídrico concentrado. Después de 4 horas de calentamiento con reflujo, se añade el activador, se prosigue la ebullición con reflujo durante 2 horas, y después se añade ácido fosfórico. Se continúa la ebullición con reflujo durante 6 horas más, y después se evapora rápidamente la solución hasta la desecación. El residuo sólido se seca a 120° C durante 12 horas, se le tritura de una manera ordinaria, y después se le calienta a 350° C durante 4 horas. Después del enfriamiento el residuo se tritura y criba en tamiz de 36 mallas por cm. Se añade

25.-

30.-

al pulverizado grafito suficiente para que la mezcla contenga un 1% en peso del mismo y se comprime el material formando pastillas de 9 mm. Las pastillas se triturarán; la porción que pase por un tamiz de 1,6 mm. de abertura y sea rechazada por un tamiz de 1 mm. de abertura, constituirá la carga del reactor. El cuadro que sigue indica la cantidad y naturaleza del activador - utilizado y la cantidad añadida de ácido fosfórico para las 65,1 partes en peso de pentóxido de fósforo.

10.-

Cantidad de  
activador

Número del catalizador	Naturaleza del activador	en partes en peso
------------------------	--------------------------	-------------------

15.-

1 a	ninguno	-
1 b	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,3
1 c	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17,05
1 d	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	16,34
1 e	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	8,17
1 f	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,30
1 g	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42,54
1 h	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,30

20.-

Cantidad de ácido fosfórico en partes en peso	Relación atómica del catalizador
---	----------------------------------

25.-

80,1	1 V - 1,14 P	
80,1	1 V - 1,14 P - 0,19 Co	
80,1	1 V - 1,14 P - 0,1 Co	
80,1	1 V - 1,14 P - 0,1 Cd	
80,1	1 V - 1,14 P - 0,05 Cd	
30.-	80,1	1 V - 1,14 P - 0,19 Ni

80:1

1 V - 1,14 P - 0,25 Co

77,3

1 V - 1,10 P - 0,19 Co

Ejemplo 2

5.- Este ejemplo describe la preparación en medio alcohólico del catalizador P/V/O utilizado como contraste y de los catalizadores activados según la invención.

10.- En 1000 partes en peso de disolventes, se ponen en suspensión 227,35 partes en peso de pentóxido de vanadio y la cantidad deseada de compuesto de metal activador.

15.- Mediante un tubo de inmersión se añaden 330 partes en peso de ácido clorhídrico gaseoso seco a una velocidad tal, que la temperatura no sobrepase los 40° C. El pentóxido de vanadio se disuelve.

20.- Por otra parte, en 250 partes en peso de disolvente, se disuelve la cantidad deseada de ácido fosfórico. La primera solución se añade a la segunda y se calienta con reflujo durante 90 minutos la mezcla obtenida de tal manera.

Se evapora a continuación el disolvente y se seca el residuo sólido a 150° C durante 6 horas.

25.- Después del enfriamiento, se tritura, se tamiza y se prensa el residuo en forma de pastillas, según el ejemplo 1. Se tritura las pastillas y la fracción de 1-1,5 mm. constituye la carga del reactor.

30.- El cuadro que sigue indica la cantidad y naturaleza del activador utilizado, la naturaleza del disolvente y la cantidad de ácido fosfórico empleada para las 227,35 partes de pentóxido de vanadio.

	<u>Número del catalizador</u>	<u>Naturaleza del disolvente</u>	<u>Naturaleza del activador</u>
	2 a ( )	ISOBUTANOL	ninguno
	2 b	isobutanol	CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O
5.-	2 c	metanol	CoCl <sub>2</sub>
	2 d	metanol	CoCl <sub>2</sub>

( ) = catalizador según la patente belga nº 801138

	<u>Cantidad de activador en partes en peso</u>	<u>Cantidad de ácido fósforo en partes en peso</u>	<u>Relación atómica del catalizador</u>
	-	294,1	1 V - 1,2 P
10.-	113,05	279,3	1 V - 1,14 P - 0,19 Co
	81,15	279,3	1 V - 11,14 P-O,25 Co
15.-	61,70	279,3	1 V - 1,14 P-O,19 Co

Los ejemplos 3 y 4 que siguen indican los rendimientos obtenidos por medio de los catalizadores de la invención.

20.- El catalizador se coloca en un micro-reactor de vidrio que tenga un diámetro interior de 8 mm. y esté provisto de una vaina termométrica con un diámetro exterior de 4 mm.

El volumen del catalizador es de 4,15 ml.

25.- El tiempo de permanencia es igual a la relación de volumen del catalizador al comienzo de la mezcla aire-butano, calculado en ml/seg. en las condiciones normales de temperatura y presión (0° C y 760 mm Hg).

30.- El rendimiento en anhídrido maleico es igual a la relación, multiplicada por 100, del peso de anhídrido

drido producido al peso de butano alimentado:

Ejemplo 3.

5.- Este ejemplo demuestra que los rendimientos obtenidos por medio de los activadores de la invención, son en términos generales iguales o superiores al mejor rendimiento obtenido según la patente belga 791.294. - Precisamente, en dicha patente, el mejor rendimiento es del 94% en peso con una temperatura de 476° C y un tiempo de contacto de 4,09 segundos (expresándose los resultados de esta patente en condiciones normales de temperatura y de fusión).

10.-

	<u>Catalizador</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	Tiempo de permanencia (segundos)	<u>Rendimiento</u> %
15.-	1 a	450	1,9	50
	1 b	450	1,9	92,4
	1 c	480	1,9	76
	1 d	480	1,9	73,6
	1 e	490	1,9	85,2
20.-	1 f	440	1,9	88
	1 g	453	1,9	72,7
	1 h	431	2,5	77,7
	2 a	405	3,5	93,5
	2 b	387	3,5	100
25.-	2 c	410	3,5	93
	2 d	405	3,5	101,4
	2 d	432	1,8	96,4

Ejemplo 4

30.- Este ejemplo demuestra que la adición de activadores de la invención, permite evitar los tratamien-

tos térmicos que exigen los catalizadores V/P descritos en las patentes belgas 791.770 y 801.138.

5.- El tratamiento térmico A, descrito en la patente belga 791.770, consiste en calentar el catalizador en aire a una velocidad espacial de 120 volúmenes/volumen/hora hasta los 385° C, manteniéndolo después la temperatura en 385° C durante 1 hora.

10.- La temperatura se lleva a continuación a los 414° C, en atmósfera de aire-butano (1,5% en volumen), a una velocidad de 120 volúmenes de gas /volumen de catalizador/hora.

15.- La velocidad espacial se lleva entonces a 700 volúmenes/volumen/hora en tanto se calienta el catalizador hasta unos 470° C a razón de 5 a 10° C aproximadamente por hora.

20.- El tratamiento térmico B, descrito en la patente belga 801.138, consiste en calentar el catalizador hasta los 380° C, a razón de 3° C/minuto, en una corriente de aire a una velocidad de 1,5 volúmenes/volumen/minuto. Se mantiene esta temperatura durante 2 horas.

25.- La temperatura se lleva a continuación de 380 a 480° C, a razón de 3° C por minuto, al tiempo que se hace pasar una corriente de aire-butano que contenga el 1,5% en volumen de butano, con un caudal de 1,5 volúmenes/volumen/minuto.

La temperatura de 480° C y el caudal de la mezcla aire-butano se mantienen durante 16 horas.

30.- Se reduce a continuación la temperatura a 420° C, en tanto que se aumenta el caudal de mezcla a

17 volúmenes/volumen/minuto.

Se ajusta a continuación la temperatura de forma que la conversión de butano sea del 90%.

5.- Los catalizadores que no se someten a tratamiento térmico se exponen a partir de la temperatura ambiente, a un caudal de mezcla aire-butano (1,5% en volumen) calculado de forma que se obtenga el tiempo de contacto deseado y la temperatura se eleva a la máxima velocidad que permita el calentamiento del microreactor.

10.-

Catalizador	Tratamiento	Rendimiento
	térmico	%
1 b	A	91
1 b	sin	92,4
15.- 1 b	B	20,3
1 b	sin	84
2 b	B	22,6
2 b	sin	100
2 a	B	93,5
20.- 2 a	sin	84,5

	Tiempo de contacto	Temperatura
	(Seg)	(° C)
	1,9	460
	1,9	460
25.-	3,5	420
	3,5	420
	3,5	400
	3,5	387
	3,5	405
30.-	3,5	460

Habiéndose descrito suficientemente la naturaleza del objeto de la solicitud, solo queda por añadir que podrán introducirse todas aquellas modificaciones de forma o detalle que no alteren sus características esenciales.

5.-

N O T A

La presente solicitud recaera sobre las siguientes reivindicaciones.:

10.-

1ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, caracterizado por poner en contacto en fase de vapor una mezcla de butano y de oxígeno molecular, con un catalizador que comprenda fósforo, vanadio, oxígeno y por lo menos un activador metálico escogido entre el grupo compuesto por el cobalto, el níquel y el cadmio.

15.-

2ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador posee una relación atómica del fósforo al vanadio, de 0,5:1 a 3:1, y una relación atómica del metal activador al vanadio de 0,5:1 a 0,5:1.

20.-

3ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador se utiliza sin ser sometido previamente a tratamiento térmico.

25.-

4ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador se deposita sobre un soporte.

30.-

5ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según las reivindicaciones anteriores,

5.- caracterizado porque comprende la oxidación de butano con oxígeno molecular en fase de vapor, disolviéndose un compuesto de vanadio en un disolvente escogido entre el agua y el monoalcohol alifático que posee de 1 a 4 átomos de carbono, por medio de un ácido volatilizable, se añade por lo menos un compuesto de un metal escogido entre el grupo compuesto por el cobalto, el níquel y el cadmio. En el transcurso de la disolución del compuesto de vanadio, se añade después de la disolución un compuesto de fósforo, se calienta el disolvente y se seca el residuo.

10.- 6ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según la reivindicación 5ª, caracterizado por añadirse el compuesto metálico después de la disolución del vanadio, se añade a continuación después de la disolución del compuesto metálico el compuesto de fósforo, se calienta la mezcla así obtenida con reflujo entre 1/2 y 6 horas, se evapora el disolvente y se seca el residuo.

15.- 20.- 7ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el ácido volatilizable se escoge en el grupo compuesto por el ácido clorhídrico y el ácido oxálico.

25.- 8ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque contiene fósforo, vanadio, oxígeno y por lo menos un activador metálico escogido en el grupo formado por el cobalto el níquel y el cadmio.

30.- 9ª.- Procedimiento de fabricación del anhídrido maleico, según la reivindicación 8ª, caracteri-

zado porque la relación atómica del fósforo al vanadio es de 0,5:1 a 3:1 y la relación del metal activador al vanadio es de 0,05:1 a 0,5:1.

5.4 10ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DEL ANHIDRIDO MALEICO.

Según se describe en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 31 de Julio de 1974

Francisco Javier Plaza  
P. P.

