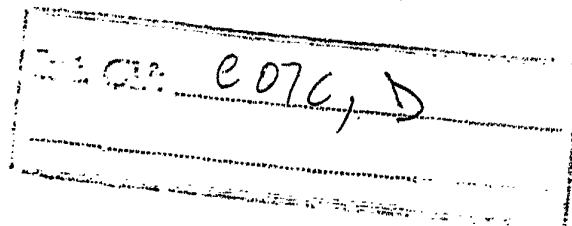


431,097



PATENTE DE INVENCION

Ref. O.Z. 30 162.---

431097

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO DE
ACIDO MALEICO Y/O ACIDO MALEICO.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal -
Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un nuevo
procedimiento para la obtención de anhídrido de ácido
maleico y/o de ácido maleico mediante oxidación de hi
drocarburos alifáticos, insaturados, de cadena recta,
5 como mínimo con 4 átomos de carbono, con oxígeno, ó -

gases que, contienen oxígeno, en presencia de un catalizador soportado que se compone de un soporte inerte y una masa catalíticamente activa, que contiene TiO_2 , V_2O_5 y P_2O_5 , aplicada sobre el soporte.

5 Para la oxidación catalítica por aire de hidrocarburos ya se han propuesto numerosos catalizadores que contienen especialmente los óxidos y las sales de vanadio, molibdeno, tungsteno, así como de los elementos del V y VI - grupo del sistema periódico. Así, por ejemplo, se conoce -
10 por la patente alemana 1.443.542 un procedimiento para la obtención de ácido maleíco y anhídrido de ácido maleíco en el que se oxidan hidrocarburos alifáticos, insaturados, de cadena recta, con 4 átomos de carbono, en presencia de un -
15 contacto macizo obtenido de TiO_2 , P_2O_5 y V_2O_5 , que contiene un 45 a 95 % en peso del TiO_2 y en el que la proporción entre V_2O_5 y P_2O_5 se encuentra entre los límites 1 : 2 y 1 : : 30.

 Además de tales contactos macizos también se han propuesto catalizadores soportados, para la oxidación catalítica por aire de hidrocarburos a anhídrido de ácido maleíco ó bien a ácido maleíco, que se componen de un soporte -
20 inerte y de la masa catalíticamente activa aplicada sobre éste en capa delgada.

 Estos catalizadores soportados, conocidos por la publicación alemana DOS 2.159.442, contienen una masa catalítica que se compone, por ejemplo, de un 2 a 20 % en peso de V_2O_5 , un 1 a 35 % en peso de P_2O_5 , un 50 a 95 % en peso de TiO_2 y un 0 a 25 % en peso de WO_3 y/o MoO_3 . La masa catalíticamente activa se encuentra sobre el soporte en una cantidad de un 5 a 30 % en peso, referido al soporte.
30

Estos catalizadores conocidos suministran en la -
realización técnica de la reacción de oxidación unos resul-
tados propensos a mejorar. Así, los rendimientos no resul-
tan satisfactorios y también las transformaciones que se lo
5 gran son demasiado reducidas. Debido a unos rendimientos in-
suficientes es frecuentemente necesario volver a conducir -
el gas del producto, después de la separación del anhídrido
del ácido maleíco ó bien del ácido maleíco, nuevamente a -
través del catalizador. Finalmente, también la duración de
10 vida de los catalizadores es demasiado breve.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener -
anhídrido de ácido maleíco y/ó ácido maleíco por oxidación
de hidrocarburos alifáticos, insaturados, de cadena recta,
como mínimo con 4 átomos de carbono, con oxígeno ó gases -
15 que contienen oxígeno, a temperaturas de 300 a 500° C., en
presencia de un catalizador soportado, que se compone de un
soporte inerte y de una masa catalíticamente activa, poro-
sa, aplicada sobre el soporte, y que contiene un 2 a 25 % -
en peso de V_2O_5 , un 1 a 35 % en peso de P_2O_5 y un 40 a 97 %
20 en peso de TiO_2 , evitándose las desventajas arriba menciona-
das, si la cantidad de la masa catalíticamente activa en el
catalizador soportado asciende a un 50 a 1.500 % en peso re-
ferido al soporte.

La ventaja considerable del nuevo procedimiento -
25 se debe a que el catalizador, a emplear según el presente -
procedimiento, tiene también en servicio continuo en escala
industrial una alta actividad, mantiene ésta también des-
pués de un largo período de servicio y permite de esta mane-
ra unos rendimientos especialmente altos. Con el nuevo cata-
30 lizador es posible oxidar los productos de partida, en ren-

dimientos especialmente altos, a ácido maleico y/ó a anhídrido maleico no observándose tampoco con altos rendimientos y transformaciones una disminución del rendimiento. El catalizador es insensible a las oscilaciones de carga y --
5 aporta unos rendimientos igualmente altos. Es asimismo estable a una solicitud térmica. Así, las temperaturas superiores a 500° C. no influyen su actividad, selectividad y duración de vida.

Como productos de partida se emplean hidrocarburos alifáticos de cadena recta, insaturados, como mínimo --
10 con 4 átomos de carbono, tales como butenos y butadieno. Preferentemente se emplea una mezcla de hidrocarburos industrial, rica en buteno y/ó butadieno de, por ejemplo, 10 a 95 % en peso de butenos y 1 a 95 % en peso de butadieno que
15 aún contiene un 1 a 50 % en peso de butano, isobutano e isobuteno.

El butano y el isobutano se mantienen prácticamente invariables bajo las condiciones de reacción, mientras --
20 el isobuteno se quema. Tampoco molestan cantidades considerables de isobuteno de, por ejemplo, hasta un 50 %.

Como gas que contiene oxígeno se emplea convenientemente una mezcla de oxígeno y nitrógeno ú oxígeno y dióxido de carbono con mas de un 1 % en peso de oxígeno, preferentemente aire.

25 El procedimiento se puede realizar, sin embargo, también con oxígeno puro.

Los catalizadores a emplear según la presente invención son catalizadores soportados que se componen de un soporte inerte y de la masa de efecto catalítico aplicada --
30 sobre el soporte. Como material soporte entran en considera

5 ción, por ejemplo, aluminio, silicatos, piedra pómez, arcilla, cuarzo, ácido silícico, rutilo, carburo de silicio, magnesio ó dióxido de circonio. Se pueden emplear soportes porosos ó libres de poros. Se presentan en forma de gránulos, anillo, píldoras ó barritas, especialmente sin embargo en forma de esferas, teniendo las esferas convenientemente un diámetro de 1 a 8, ventajosamente de 1 a 4 mm. Sobre el soporte se encuentra la masa catalíticamente activa en una cantidad de 50 a 1.500, preferentemente un 100 a 600 % en peso, referido al soporte.

10 El catalizador soportado terminado tiene, por ejemplo, un diámetro de 2 a 12, preferentemente de 4 a 8 mm. La proporción entre el espesor de capa de la masa catalíticamente activa y el diámetro del soporte se encuentra en el catalizador soportado entre los límites de 0,2 : 1 y 7,5 : 1, preferentemente entre 0,25 : 1 y 2,5 : 1.

15 La masa catalíticamente activa se compone, por ejemplo, de 2 a 25, preferentemente 2 a 10 % en peso de pentóxido de vanadio, 1 a 35, preferentemente 3 a 25 % en peso de pentóxido fosfórico y 10 a 95, preferentemente 65 a 97 % en peso de dióxido de titanio. El dióxido de titanio en la masa catalíticamente activa se compone ventajosamente de anatasa con una superficie interior de 4 a 50, ventajosamente 10 a 15 m²/g.

20 El catalizador soportado terminado tiene preferentemente un contenido en V₂O₅ de 3 a 15, especialmente 4,7 a 6 % en peso.

25 En el catalizador terminado, los óxidos no se encuentran al ser posible como tales, sino como mínimo parcialmente en enlace químico entre sí.

30

Los catalizadores soportados se obtienen, por --
ejemplo, por pulverización de la masa catalíticamente acti-
va sobre el soporte. Aquí se mezcla convenientemente una so-
lución ó suspensión de un compuesto de vanadio y de un com-
5 puesto de fósforo que al calentar se transforma en pentóxi-
do de vanadio y pentóxido de fósforo, ó estos óxidos se mez-
clan directamente con anatasa finamente repartido a una sus-
pensión y ésta se pulveriza sobre el soporte calentado, por
ejemplo, a 120 a 450° C. Aquí puede ser ventajoso calentar
10 ulteriormente el catalizador a 400 a 600° C. El contenido -
de pentóxido de fósforo se gradúa aquí convenientemente de
manera que se emplee una cantidad de pentóxido de fósforo -
igual ó 10 veces superior, referido al peso del pentóxido -
de vanadio.

15 Como disolventes son adecuados, por ejemplo, agua,
amidas de ácidos de bajo peso molecular, tales como formami-
da ó aminas, tales como etanolamina. A la suspensión se le
pueden agregar aglutinantes orgánicos para aumentar la adhe-
sión de la masa catalítica, tales como acrilatos ó disper-
20 siones de copolímeros, por ejemplo, a base de acrilato de -
estireno, acetato de vinilo-etileno ó acetato de vinilo-ma-
leinato.

Como compuestos de vanadio entran en considera-
ción, por ejemplo, pentóxido de vanadio, oxalato de vanadi-
25 lo, formiato de vanadilo, tartrato de vanadilo, vanadato -
amónico ú otros compuestos complejos orgánicos del vanadio
y, como compuestos de fósforo, los fosfatos amónicos, ácido
fosfórico, ácido fosforoso ó los ésteres del ácido fosfóri-
co.

30 La oxidación de los hidrocarburos, para la obten-

5 ción de ácido maleíco y/ó anhídrido de ácido maleíco, se -
efectúa en forma en sí conocida, por ejemplo, en un horno -
de haces de tubos. Los tubos de un horno de estos tienen un
ancho de luz de preferentemente 18 a 40 mm. Los tubos llena
dos hasta una altura de 1 a 4 metros con catalizador estan
rodeados de una fusión de sal como agente de refrigeración.

10 La fusión se mantiene generalmente a temperaturas
de 300 a 500° C. En algunos casos es conveniente agregar du
rante la realización del procedimiento a la mezcla de reac-
ción reducidas cantidades, por ejemplo, 0,1 a 200 partes por
cada millón de parte de la mezcla de gas, de un compuesto -
de fósforo orgánico ó inorgánico volátil, tal como fosfato
tributílico ó tricresílico.

15 De la corriente de gas de producto gaseoso que -
abandona el horno de haces de tubo se aísla el ácido maleí-
co y/ó el anhídrido del ácido maleíco en forma conocida.

20 La mayor actividad y selectividad en comparación
con el empleo de los catalizadores conocidos se puede apre-
ciar, por ejemplo, en que los catalizadores empleados según
la presente invención se pueden cargar con 2.000 a 6.000 li
tros normales de aire con una carga de hasta 50 g, preferen-
temente hasta 36 g. de una mezcla de hidrocarburo por metro
cúbico de aire por hora, sin que disminuya su actividad ó -
retrocedan los rendimientos mas elevados logrados.

25 EJEMPLO 1

30 En un tambor gragador se calientan 370 g. de bo-
las de esteatita de un diámetro de 3,0 mm. a 300° C. y se -
pulveriza con una suspensión acuosa compuesta de 32,4 % en
peso de anatasa con una superficie interior de 11 m²/g., -

10,8 % en peso de formamida, 46,3 % en peso de agua, 3,62 % en peso de oxalato de vanadilo (el contenido en vanadio corresponde a un 48,9 % de V_2O_5) y 7,85 % en peso de ácido fosfórico (al 85 %) a temperatura igualada hasta que las bolas han alcanzado, por la recepción de masa catalítica, un diámetro de 6 mm.

Las bolas de esteatita recogen durante el recubrimiento 1.900 g. de masa catalítica, que se compone de 3,7 % en peso de V_2O_5 , 13,3 % en peso de P_2O_5 y 83,0 % en peso de dióxido de titanio. El catalizador compuesto de soporte y masa catalíticamente activa contiene 3,09 % en peso de V_2O_5 . La proporción entre el espesor de capa de la masa catalíticamente activa y el diámetro de soporte asciende a 0,5.

1.380 g. de este catalizador se introducen en un tubo de hierro de 3 metros de longitud que tiene un ancho de luz de 25 mm. y por un baño de sal. compuesto de nitrito sódico y nitrito potásico, se mantienen a 395° C. A través del tubo se conducen, desde arriba hacia abajo, por hora, 5 litros normales de aire y 165 g. de un compuesto C_4 en bruto que además de butano e isobutileno contiene un 67,5 % en peso de olefinas- C_4 transformables en anhídrido de ácido maleico, tal como buteno-(1), buteno-(2) y butadieno.

Durante la reacción se alimentan por hora 400 mg. de triisobutilfosfato a la mezcla de aire y la mezcla de hidrocarburo.

Por horas se obtienen 105,3 g. de anhídrido de ácido maleico, lo que corresponde a un rendimiento de un 94,9 % en peso, referido a las partes contenidas en la mezcla de hidrocarburo transformables en anhídrido maleico.

EJEMPLO 2

5 En un tambor gragcador se calientan 450 g. de bo-
las de esteatita de un diámetro de 3,2 mm. a 300° C. y se -
pulverizan con una suspensión acuosa compuesta de 35,5 % en
10 peso de anatasa con una superficie interior de 11 m²/g., -
9,35 % en peso de formamida, 39,8 % en peso de agua, 4,07 %
en peso de oxalato de vanadilo (el contenido en vanadio co-
rresponde a un 48,9 % de V₂O₅) y 11,1 % en peso de ácido -
fosfórico (al 85 %) a temperatura igualada hasta que las bo-
15 las, por la recepción de 1.860 g. de masa catalítica, han al-
canzado un diámetro de 6 mm.

La masa catalítica del catalizador se compone de
un 5 % en peso de V₂O₅, 18,75 % en peso de P₂O₅ y 76,25 % -
en peso de anatasa. Todo el catalizador contiene 4,05 % en
15 peso de V₂O₅. La proporción entre espesor de capa de la ma-
sa catalítica y el diámetro de soporte asciende a 0,44.

En 1.380 g. de catalizador se hacen reaccionar, -
como se ha descrito en el ejemplo 1, por hora, 165 g. de -
compuesto C₄ en bruto. La temperatura del baño salino ascien-
20 de a 385° C. Se obtienen por hora 111,5 g. de anhídrido ma-
leíco, lo que corresponde a un rendimiento de 101,3 % en pe-
so referido a las partes contenidas en la mezcla hidrocarbu-
ro transformables en el anhídrido de ácido maleíco.

25 EJEMPLO 3

47 g. de bolas de esteatita con un diámetro de 1,5
mm. se pulverizan, como se ha descrito en el ejemplo 1, con
la suspensión de la composición indicada hasta que las bo-
las, por la recepción de 2.270 g. de masa catalítica, han -
30 alcanzado un diámetro de 6 mm.

La masa catalítica del catalizador se compone de 3,8 % en peso de V_2O_5 , 14,2 % en peso de P_2O_5 y 82,0 % en peso de anatasa. Todo el catalizador (soporte y masa catalítica) contiene un 3,65 % en peso de V_2O_5 . La proporción entre el espesor de capa de la masa catalítica y el diámetro de soporte asciende a 1,5.

En 1.385 g. de catalizador se hacen reaccionar, como se ha descrito en el ejemplo 1, por hora 165 g. de compuesto C_4 en bruto. La temperatura del baño salino asciende a 390° C.

Por hora se obtienen 104,8 g. de anhídrido de ácido maleico, lo que corresponde a un rendimiento del 94,4 % en peso, referido a las partes contenidas en la mezcla hidrocarburo empleada, transformables en anhídrido de ácido maleico.

EJEMPLO 4

369 g. de bolas de silicato de aluminio (peso específico en bruto $1,10 \text{ g/cm}^3$) con un diámetro de 4,0 mm. se pulverizan, como se ha descrito en el ejemplo 4, con la suspensión de la composición indicada hasta que las bolas por la recepción de 1.530 g. de masa catalítica han alcanzado un diámetro de 6 mm.

La masa catalítica del catalizador se compone de 4,8 % en peso de V_2O_5 , 16,4 % en peso de P_2O_5 y 78,8 % en peso de anatasa. Todo el catalizador contiene un 3,9 % en peso de V_2O_5 .

La proporción entre el espesor de capa de la masa catalítica y el diámetro del soporte asciende a 0,25.

En 1.140 g. de catalizador se hacen reaccionar, -

como se ha descrito en el ejemplo 1, por hora 165 g. de compuesto C_4 en bruto. La temperatura del baño salino asciende a 395° C.

5 Se obtienen por hora 108 g. de anhídrido de ácido maleico, lo que corresponde a un rendimiento de 97,3 % referido a las partes contenidas en la mezcla hidrocarburo empleada, transformables en anhídrido de ácido maleico.

EJEMPLO 5

10 725 g. de bolas de silicato de aluminio poroso - (peso específico en bruto 1,10 g/cm³) con un diámetro de 5,4 mm. se pulverizan, como se ha descrito en el ejemplo 2, con la suspensión de la composición indicada hasta que las bolas, por la recepción de 2.840 g. de masa catalítica, han
15 alcanzado un diámetro de 8 mm.

La masa catalítica del catalizador se compone de un 5,2 % en peso de V_2O_5 , 18,9 % en peso de P_2O_5 y 75,9 % en peso de anatasa.

20 Todo el catalizador contiene un 4,09 % en peso de V_2O_5 . La proporción entre el espesor de capa de la masa catalítica y diámetro del soporte asciende a 0,24.

25 En 1.200 g. del catalizador se reaccionan, como se ha descrito en el ejemplo 1, por hora 165 g. de compuesto C_4 en bruto. La temperatura del baño salino asciende a 415° C.

Se obtienen por hora 103,1 g. de anhídrido de ácido maleico, lo que corresponde a un rendimiento del 92,8 %, referido a las partes contenidas en la mezcla hidrocarburo empleada, transformables en anhídrido de ácido maleico.

EJEMPLO 6

369 g. de bolas de silicato de aluminio poroso -
(peso específico en bruto $1,10 \text{ g/cm}^3$) con un diámetro de -
4,0 mm., se calientan en un tambor grageador a 300°C . y se
5 pulverizan con una suspensión acuosa compuesta de 38,2 % en
peso de anatasa con una superficie interior de $11 \text{ m}^2/\text{g}$., -
9,85 % en peso de formamida, 40,4 % en peso de agua, 5,14 %
en peso de oxalato de vanadilo (el contenido en vanadio co-
rresponde a un 48,9 % de V_2O_5) y 6,45 % en peso de ácido -
10 fosfórico (al 85 %) con temperatura igualada hasta que las
bolas, por la recepción de 1.530 g. de masa catalítica, han
alcanzado un diámetro de 6 mm.

La masa catalítica del catalizador se compone de
84,1 % en peso de anatasa, 6 % en peso de V_2O_5 y 9,9 % en -
15 peso de P_2O_5 .

Todo el catalizador contiene un 4,84 % en peso de
 V_2O_5 . La proporción entre el espesor de capa de la masa ca-
talítica y el diámetro de soporte asciende a 0,25.

En 1.140 g. de catalizador se hacen reaccionar co
20 mo se ha descrito en el ejemplo 1, por hora, 165 g. de com-
puesto C_4 en bruto. La temperatura del baño salino asciende
a 375°C .

Se obtienen por hora 113 g. de anhídrido de ácido
25 maleíco, correspondiente a un rendimiento de 101,8 % en pe-
so, referido a las partes contenidas en la mezcla de hidro-
carburo empleada, transformables en anhídrido de ácido ma-
leíco.

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-

to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe -
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace --
5 constar que el invento corresponde a una Solicitud de Paten-
te presentada en Alemania, con fecha 18 de Octubre de 1.973.
bajo el número P 23 52 314.0, acogiéndose por lo tanto a -
los beneficios que conceden los Convenios Internacionales -
en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido
10 invento y por lo que se solicita Patente de Invención por -
20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION -
DE ANHIDRIDO DE ACIDO MALEICO Y/O ACIDO MALEICO; caracteri-
zándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de anhídrido
15 de ácido maleíco y/o ácido maleíco, por oxidación de hidro-
carburos alifáticos, de cadena recta, insaturados, como mí-
nimo con 4 átomos de carbono, con oxígeno ó gases que con-
tienen oxígeno, a temperaturas de 300 a 500° C., en presen-
cia de un catalizador soportado que se compone de un soporte
20 inerte y de una masa catalíticamente activa, porosa, aplica-
da sobre el soporte, que contiene 2 a 25 % en peso de V_2O_5 ,
1 a 35 % en peso de P_2O_5 y 40 a 97 % en peso de TiO_2 , carac-
terizado porque la cantidad de masa catalíticamente activa
en el catalizador soportado asciende al 50 a 1.500 % en pe-
25 so referido al soporte.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el catalizador soportado se presenta en
forma de bolas con un diámetro de 2 a 12, preferentemente -
de 4 a 8 mm. y la proporción entre el espesor de capa de la
30 masa catalíticamente activa y el diámetro del soporte se en

cuentra entre los límites de 0,2 : 1 y 7,5 : 1, preferentemente 0,25 : 1 y 2,5 : 1.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador soportado contiene 3 a 15, preferentemente 4,7 a 6 % en peso de V_2O_5 .

4ª.- Procedimiento para la obtención de anhídrido de ácido maleico y/o ácido maleico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 ENE. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

En Madrid a 15 de Enero de 1975
p. p. Firmada: L. García Fernández

