

Int. Cl.: B01F/07D

Nº 432.204

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN

RESIDENCIA: 25 boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS

16º, Francia.

ENUNCIADO: "UN CARALIZADOR DE OXIDACION"

Prioridad: Patente francesa n.º 73 41733 del 23-11-73

1           Esta invención, realizada en los servicios de la firma solicitante, se refiere a la fabricación de anhídrido maleico por oxidación catalítica del benceno con oxígeno, en particular por el oxígeno del aire.

5           Ya son conocidos los catalizadores para la oxidación del benceno a anhídrido maleico. Están formados por mezclas de óxidos de vanadio y de molibdeno a las que se pueden añadir en proporciones más pequeñas otros óxidos metálicos o minerales para mejorar el comportamiento del catalizador.

10          Estas mezclas de óxidos complejos pueden ser depositadas sobre soportes variados, generalmente a base de alúmina o de sílice o ser utilizadas tal como están en forma de polvo, de granos o de aglomerados.

15          Ahora se ha encontrado que se obtienen excelentes resultados en la oxidación del benceno a anhídrido maleico si se utiliza un catalizador constituido por un soporte inerte revestido de una masa catalíticamente activa que contiene de 10 a 20 % en peso de trióxido de antimonio, 40 a 70 % en peso de pentóxido de vanadio y 10 a 50 % en peso de otros

20          óxidos minerales.

25          Este catalizador presenta, con respecto a los catalizadores conocidos, una actividad, una selectividad y una longevidad mayores. Industrialmente, esto se traduce a la vez en un mayor rendimiento de anhídrido maleico con respecto al benceno consumido y en la posibilidad de operar a concentraciones elevadas de benceno en el aire durante su paso sobre el catalizador. Además, las propiedades intrínsecas del catalizador permanecen inalteradas durante largos meses y

30          por lo tanto, la producción de anhídrido maleico con relación al volumen de catalizador utilizado es muy elevada.

1           Por lo tanto, la invención tiene por objeto un cata-  
lizador, utilizable principalmente para la fabricación de  
anhídrido maleico por oxidación del benceno, constituido por  
5 un soporte inerte revestido de una masa catalíticamente acti-  
va y caracterizado porque la masa catalíticamente activa con-  
tiene de 10 a 20 % en peso de trióxido de antimonio, 40 a  
70 % en peso de pentóxido de vanadio y 10 a 50 % en peso de  
otros óxidos minerales.

10           Además del trióxido de antimonio y el pentóxido de  
vanadio, la masa catalíticamente activa puede contener los  
óxidos más diversos tales como los óxidos de molibdeno, ní-  
quel, sodio, calcio, hierro, plata, estroncio, uranic, wol-  
framio, cobalto, boro, fósforo. Han resultado especialmente  
15 ventajosos los catalizadores cuya masa catalíticamente acti-  
va contiene, junto al trióxido de antimonio y al pentóxido  
de vanadio, de 20 a 50 % de trióxido de molibdeno.

20           En los catalizadores de la invención, la masa cata-  
líticamente activa representa preferiblemente del 10 al 20 %  
del peso total del catalizador. Este último se presenta en  
forma de granos esféricos o irregulares, cuyas dimensiones  
medias de partículas están comprendidas entre 3 y 8 mm.

25           El soporte inerte puede estar constituido por un de-  
rivado del aluminio y/o del silicio o por una mezcla de es-  
tos derivados. Como ejemplos de soporte inerte podemos men-  
cionar la alúmina, la sílice, el silicato de alúmina y el  
carburo de silicio.

30           Los catalizadores de la invención pueden prepararse  
siguiendo técnicas conocidas en sí. Así, por ejemplo, los  
óxidos de la masa catalíticamente activa y/o las sales co-  
rrespondientes pueden disolverse o suspenderse en agua o en

1 un disolvente orgánico y ser proyectadas sobre el soporte  
inerte colocado en un recipiente mantenido a una temperatura  
suficiente para permitir la evaporación del agua o del di-  
solvente a medida que se deposita la solución o suspensión  
5 sobre el soporte; igualmente, se puede mezclar el soporte  
inerte y la papilla líquida en un tambor de revestimiento  
calentado y evaporar la mezcla hasta sequedad. El soporte  
revestido se tuesta a continuación en presencia de un ligero  
exceso de aire en el aparato de revestimiento propiamente di-  
10 cho o en un horno de mufla, a una temperatura de 400 a 500°C,  
durante 2 horas como mínimo.

Los catalizadores deben ser conservados al amparo  
del aire y de la humedad hasta su empleo. Cuando se ponen  
en funcionamiento, los catalizadores deben ser previamente  
15 activados por calentamiento en presencia de aire a una tem-  
peratura comprendida entre 300 y 600°C, durante 6 a 24 horas.

La reacción de oxidación del benceno se efectúa pre-  
feriblemente en un tubo con un diámetro interno de 21 mm y  
mantenido mediante un baño isoterma a una temperatura com-  
20 prendida entre 300 y 400°C. El punto caliente del cataliza-  
dor se mantiene entre 400 y 450°C, preferiblemente en las  
proximidades de 430°C. Se utilizan de 10 a 16 moles de oxí-  
geno por mol de benceno; el oxígeno es aportado preferente-  
mente en forma de aire a la presión atmosférica o bajo una  
25 ligera sobrepresión que puede llegar a ser de dos atmósfe-  
ras.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin  
limitarla.

EJEMPLO 1

30 En un recipiente de 2 litros se introducen 800 g de

1 carburo de silicio en granos esféricos, de 6 mm de diámetro,  
obtenidos por fritaje. Se calientan los granos hasta unos  
180°C y después se pulveriza sobre su superficie, en el  
transcurso de 1 hora aproximadamente, una solución de 45,5 g  
5 de paramolibdato amónico, 84 g de metavanadato amónico,  
8,4 g de fosfato trisódico y 20 g de óxido de antimonio en  
690 g de ácido clorhídrico concentrado al 33 %. Una vez ter-  
minada la pulverización, se calientan los granos hasta 410°C  
y se mantiene esta temperatura durante 4 horas bajo una li-  
10 gera corriente de aire. Así se obtiene un catalizador que  
tiene la composición ponderal siguiente:

	Carburo de silicio (como soporte)	86,5 %
	Trióxido de molibdeno	4 %
	Pentóxido de vanadio	7,1 %
15	Pentóxido de fósforo	0,2 %
	Trióxido de antimonio	2,2 %

Este catalizador se introduce en un tubo vertical de  
acero, con un diámetro interno de 21 mm, colocado en un  
"baño de sales" constituido por una mezcla a partes iguales  
20 de nitrato potásico y nitrito sódico. Como este baño es agi-  
tado y llevado a la temperatura de 350°C, para activar el  
catalizador, se hace pasar por el tubo una corriente de aire  
recalentado a 150°C de 2000 g/hora y lleva en 10 horas la  
temperatura del baño de sales a 420°C; se mantiene a conti-  
25 nuación esta temperatura y la corriente de aire durante  
12 horas.

Después de haber reducido la temperatura del baño de  
sales a 370°C, se hace circular por el tubo una mezcla de  
30 150 g/hora de benceno y 3300 g/hora de aire. Así se obtiene,

1 a la salida del tubo reactor, una producción de 142 g/hora  
de anhídrido maleico, es decir 147 g/hora/litro de cataliza-  
dor. Esta producción es todavía de 130 g/hora al cabo de  
5 3000 horas de marcha continua del catalizador para un mismo  
consumo de benceno.

EJEMPLO 2

Operando como en el Ejemplo 1, con 1130 g de alúmina  
pura en granos esféricos, de un diámetro medio comprendido  
entre 5 y 6 mm, y una solución de 51 g de paramolibdato amó-  
10 nico, 98 g de metavanadato amónico, 8,4 g de fosfato trisó-  
dico y 15 g de óxido de antimonio en 750 g de ácido clorhí-  
drico al 33 %, se obtiene un catalizador que tiene la siguien-  
te composición ponderal: .

15	Alúmina (como soporte)	89,6 %
	Trióxido de molibdeno	3,3 %
	Pentóxido de vanadio	5,75 %
	Pentóxido de fósforo	0,15 %
	Trióxido de antimonio	1,2 %

20 Este catalizador se activa en un tubo reactor como  
en el Ejemplo 1, con 2000 g/hora de aire a 380°C, durante  
24 horas.

25 Después de haber reducido la temperatura del baño de  
sales hasta 360°C, se hace circular por el tubo una mezcla  
de 135 g/h de benceno y 3300 g/h de aire. Así se obtiene a  
la salida del tubo reactor 125 g/h de anhídrido maleico, es  
decir 120 g/hora/litro de catalizador.

30 La producción de anhídrido maleico es todavía de  
124 g/hora para una misma cantidad de benceno consumida al  
cabo de 3000 horas de marcha continua.

1

EJEMPLO 3

5

Se opera como en el Ejemplo 2, pero con una solución de pulverización preparada a partir de 59 g de paramolibdato amónico, 132 g de metavanadato amónico, 10 g de fosfato trisódico, 8 g de nitrato de cobalto, 25 g de trióxido de antimonio y 750 g de ácido clorhídrico al 33 %.

Se obtiene un catalizador con la siguiente composición ponderal:

10

Alúmina (soporte)	85,15 %
Trióxido de molibdeno	5,35 %
Pentóxido de vanadio	7,30 %
Pentóxido de fósforo	0,15 %
Oxido cobaltoso	0,15 %
Trióxido de antimonio	1,90 %

15

Quando se hace circular una mezcla de 158 g/hora de benceno en 3300 g de aire sobre este catalizador, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, se obtienen 144 g/hora de anhídrido maleico que corresponden a una producción de 137 g/hora/litro de catalizador.

20

Al cabo de 3000 horas de funcionamiento en las mismas condiciones, la producción de anhídrido maleico es todavía de 139 g/hora.

EJEMPLO 4

25

Se prepara una solución de revestimiento disolviendo 64,5 g de paramolibdato amónico, 149 g de metavanadato amónico y 28 g de trióxido de antimonio en 800 g de ácido clorhídrico concentrado al 33 % y añadiendo a la mezcla una solución de 90 ml de fosfato trisódico al 13 %.

30

La solución final obtenida se introduce entonces en un revestidor de 2 litros conteniendo 1200 g de una mezcla

1 a base de alúmina (85 %) y sílice (13 %) en granos irregula-  
res de dimensiones comprendidas entre 4 y 6 mm. Se calienta  
la mezcla durante 2 horas a 90-100°C hasta sequedad y des-  
5 pués se introducen rápidamente los granos revestidos en un  
horno de mufla llevado previamente a una temperatura de  
420°C y por el cual circula una ligera corriente de aire de  
unos 70 N-litros/hora. Al cabo de 2 horas de tostación, se  
retira el catalizador y se almacena eventualmente en frascos  
estancos. Su composición ponderal es la siguiente:

10	Soporte	85,4 %
	Trióxido de molibdeno	4,0 %
	Pentóxido de vanadio	8,4 %
	Pentóxido de fósforo	0,1 %
	Trióxido de antimonio	2,1 %

15 A continuación este catalizador se introduce en un  
tubo reactor donde es activado en las condiciones del Ejem-  
plo 2. Después de haber reducido la temperatura del baño de  
sales a 362°C, se introduce a la entrada del catalizador una  
mezcla de 145 g/hora de benceno y 3300 g/hora de aire. A la  
20 salida del tubo reactor se obtienen 136 g/hora de anhídrido  
maleico, correspondientes a 121 g/hora/litro de catalizador.

Al cabo de 3000 horas de funcionamiento continuo con  
la misma alimentación de benceno, la producción de anhídri-  
do maleico es de 132 g/hora.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de oxidación constituido por un  
soporte inerte revestido de una masa catalíticamente activa,

30

1            caracterizado porque la masa catalíticamente activa contiene de 10 a 20 % en peso de trióxido de antimonio, 40 a 70 % en peso de pentóxido de vanadio y 10 a 50 % en peso de otros óxidos minerales.

5            2. Un catalizador según la Reivindicación 1, en el que la masa catalíticamente activa contiene de 10 a 20 % en peso de trióxido de antimonio, 40 a 70 % de pentóxido de vanadio, 20 a 50 % de trióxido de molibdeno y 0 a 30 % de otros óxidos minerales.

10           3. Un catalizador según las Reivindicaciones 1 ó 2, donde la masa catalíticamente activa representa del 10 al 20 % del peso total del catalizador.

15           4. Un catalizador según las Reivindicaciones 1 a 3, donde el catalizador se presenta en forma de granos esféricos o irregulares cuya dimensión media de las partículas está comprendida entre 3 y 8 mm.

            5. Un catalizador según las Reivindicaciones 1 a 4, donde el soporte inerte está constituido por un derivado del aluminio y/o del silicio o por una mezcla de estos derivados.

20           6. Un catalizador según la Reivindicación 5, donde el soporte inerte está constituido por alúmina, sílice, carburo de silicio, silicato de alúmina o una mezcla de estos compuestos.

25           7. Un procedimiento de fabricación de anhídrido maleico por oxidación de benceno en presencia de un catalizador, caracterizado por utilizar un catalizador según una de las Reivindicaciones 1 a 6.

            8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el punto caliente del catalizador es mantenido a una tempe-

  
30

1 ratura comprendida entre 400 y 450°C.

9. Un procedimiento según las Reivindicaciones 7 u 8, donde se emplean de 10 a 16 moles de oxígeno por mol de benceno.

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, en el que el oxígeno es aportado en forma de aire.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN CATALIZADOR DE OXIDACION".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diez páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 de Noviembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

15

20

25

30

