

432601

CL. CL. B 01 J

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE STANDARD OIL COMPANY

RESIDENCIA: Midland Building, CLEVELAND 15,
Ohic, Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE ANHIDRIDO MALEICO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 423.032 del 10.12.73

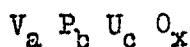
1 En la producción de anhídrido maleico se han empleado
catalizadores de vanadio y fósforo. Sin embargo, los bajos
rendimientos obtenidos empleando estos catalizadores han es-
timulado la búsqueda de catalizadores mejores. Esta invención
5 es el resultado de esta búsqueda de nuevos catalizadores pa-
ra esta reacción.

10 'Se ha descubierto en el procedimiento para la produc-
ción de anhídrido maleico por oxidación de n-butano, n-bute-
nos, butadieno o mezclas de los mismos con oxígeno molecular
en fase de vapor, en presencia de un catalizador, la mejora
que consiste en:

15 usar como catalizador un material que contenga los óxi-
dos de por lo menos vanadio, fósforo y uranio. El procedi-
miento de esta invención es especialmente eficaz para la pro-
ducción de anhídrido maleico muy puro a partir de n-butano
con altos rendimientos. Además, los catalizadores de la in-
vención tienen unas vidas eficaces prolongadas.

20 El aspecto central de esta invención es el catalizador.
Como se ha dicho, el catalizador de la invención contiene
por lo menos los óxidos de vanadio, fósforo y uranio. Este
catalizador de base puede ser opcionalmente promovido por
otros óxidos metálicos. Los óxidos metálicos adecuados son,
aunque no exhaustivamente, los de la serie lantánida, Gru-
po VIII, Grupo IA y Grupo 2A.

25 Los catalizadores preferidos son descritos por la si-
guiente fórmula empírica:



donde a y b valen de 0,1 a 10;

c es de 0,01 a 5 y

30 x es el número de átomos de oxígeno para satisfacer los

1 requisitos de valencia de los otros elementos pre-
sentes.

3 Son de especial interés dentro de esta fórmula los ca-
talizadores en los que a y b valen de 0,5 a 3 y c vale de
0,1 a 0,5.

5 Los catalizadores pueden prepararse por diversos méto-
dos conocidos. Los catalizadores se preparan convenientemen-
te digiriendo los óxidos o sales de los diversos ingredien-
tes del catalizador en ácido clorhídrico concentrado. También
10 son aceptables otros métodos tales como la combinación de
los óxidos o nitratos. La preparación más preferida está des-
crita en la realización específica.

15 El catalizador puede ser utilizado sólo o puede em-
plearse un soporte. Los soportes adecuados son los de sílice,
alúmina, Alundum, carburo de silicio, fosfato de boro, zir-
conia y similares. El catalizador se emplea convenientemente
en un reactor de lecho fijo empleando tabletas, pastillas o
similares o un reactor de lecho fluidificado empleando un
20 catalizador con un tamaño de partícula preferiblemente infe-
rior a unas 300 micras.

25 El procedimiento de preparación de anhídrido maleico
empleando los catalizadores de la invención es conocido. El
procedimiento implica la reacción del hidrocarburo con oxí-
geno molecular en fase de vapor, en presencia del cataliza-
dor.

30 El hidrocarburo que reacciona puede ser n-butano,
n-butenos, butadieno o una mezcla de ellos. Se prefiere em-
plear n-butano o una mezcla de hidrocarburos que son produ-
cidos en las corrientes de las refinerías. La forma más có-
moda de introducir el oxígeno molecular es en forma de aire

1
5
10
15
20
25
30

pero también son adecuadas las corrientes sintéticas que contienen oxígeno molecular. Además del hidrocarburo y del oxígeno molecular, pueden introducirse otros gases en la alimentación reaccionante. Por ejemplo, puede agregarse vapor de agua o nitrógeno a las sustancias reaccionantes.

La relación entre las sustancias reaccionantes puede variar ampliamente y no es crítica. La relación de hidrocarburo a oxígeno molecular puede oscilar aproximadamente entre 2 y 30 moles de oxígeno por mol de hidrocarburo. Las relaciones más altas de oxígeno están asociadas a los reactores de lecho fijo y se emplean para evitar el intervalo explosivo de sustancias reaccionantes. Las relaciones preferidas de oxígeno son alrededor de 4 a 20 moles por mol de hidrocarburo.

La temperatura de reacción puede variar entre amplios límites y depende del hidrocarburo particular y del catalizador empleado. Adecuadamente, una temperatura comprendida entre 350 y 600°C aproximadamente da los mejores resultados. La reacción puede efectuarse a la presión atmosférica, superatmosférica o subatmosférica. El tiempo de contacto puede oscilar entre menos de 1 segundo y 10 segundos o más. Estos parámetros de la reacción no son de importancia capital porque estas condiciones son conocidas y no constituyen la novedad de la invención.

EJEMPLO

Se prepara un catalizador de fórmula $V_{1,15}P_{1,15}U_{0,2}O_x$ como sigue: Se digieren 33,6 g de V_2O_5 en 438 cc de HCl concentrado, se añaden 31,3 g de $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ y se refluje durante 1 hora. A esta mezcla se añaden 48,9 g de H_3PO_4 al 85 % y la mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas.

1

Se evapora la mezcla a la presión atmosférica sobre una placa caliente y se seca durante la noche a 110°C. Se muele el catalizador y se tamiza para dar una fracción de 10 por 30 mallas. Se construye el reactor con un tubo de acero inoxidable de 1,02 cm de diámetro interno. Una parte del catalizador se carga en la zona de reacción del reactor de 20 cc. Se activa el catalizador calentando en una corriente de aire a 482°C durante 16 horas.

5

10

Después de la activación, se hace pasar una corriente de n-butano/aire en una proporción 1/100 sobre el catalizador a 482°C, durante un tiempo de contacto de 1,35 segundos. Al cabo de 122 horas de operación continua, se modifica la relación de n-butano/aire a 1/70 empleando las mismas condiciones de reacción.

15

Los resultados de los experimentos se analizan por valoración con ácido del producto de una alimentación de butano dada. También se analizan las muestras de producto por valoración potenciométrica y se encuentra que se trata de anhídrido maleico puro incluso aunque solo se utilice la condensación por aire del anhídrido maleico.

20

Los resultados se encuentran en la siguiente tabla.

Los resultados se establecen como sigue:

25

$$\text{Rendimiento en una sola pasada} = \frac{\text{Moles de anhídrido maleico formados}}{\text{Moles de alimentación de butano}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento \% en peso} = \frac{\text{Peso de anhídrido maleico formado}}{\text{Peso de butano alimentado}} \times 100$$

30

TABLA

Anhídrido maleico a partir de butano

Tiempo en funcionamiento, horas	Rendimientos, %	
	Una sola pasada	Porcentaje en peso
8	50,0	84,5
107	47,4	80,1
126	49,0	82,8

De la misma manera, se utilizan otros catalizadores conteniendo cantidades diferentes de vanadio, fósforo y uranio para preparar anhídrido maleico a partir de n-butano.

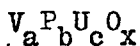
También de la misma manera, se promueven diversos catalizadores de la invención con elementos como níquel, cerio, antimonio, rubidio o magnesio, para dar rendimientos deseables de anhídrido maleico a partir de n-butano, n-butenos o butadieno.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de anhídrido maleico por oxidación de n-butano, n-butenos, butadieno o sus mezclas con oxígeno molecular en fase de vapor, en presencia de un catalizador, caracterizado por utilizar como catalizador uno que contiene los óxidos de vanadio, fósforo y uranio, por lo menos.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador viene descrito por la fórmula empírica



donde a y b son de 0,1 a 10, c es 0,01 a 5 y x es el número de oxígenos necesarios para satisfacer los requisitos de va-

1 lencia de los otros elementos presentes.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque a y b son de 0,5 a 3 y c es de 0,1 a 0,5.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la temperatura de la reacción es de 350° a 600°C.

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por hacer reaccionar n-butano.

10 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ANHIDRIDO MALEICO".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de siete páginas - mecanografiadas.

Madrid, 4 diciembre 1974
BERNARDO UNGRIA

p.p.


20

25

30