

12 SET. 1975

440902

P.- 61.252

File 4683

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

**CONCEDIDA**

A nombre de THE STANDARD OIL COMPANY

NOV. 1976

entidad norteamericana

establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio 44115,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO  
MALEICO".

4-9-75

- 1 -

**POOR  
QUALITY**

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La preparación de anhídrido maleico a partir de n-butano, n-buteno y butadieno se muestra en las solicitudes de patente de EE.UU. N° 67.269, presentada el 26  
5 de agosto de 1970; N° 177.105, presentada el 1 de septiembre de 1971; N° 250.660, presentada el 5 de mayo de 1972; y N° 296.759, presentada el 12 de octubre de 1972. Esta reacción se utiliza en el procedimiento de la presente invención.

10 Asimismo se muestran en la técnica diversas reacciones de deshidrogenación oxidante; véanse, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. 3.414.631 y 3.642.930. Esta reacción se utiliza también en la presente invención.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

15 Se ha descubierto ahora, de acuerdo con la presente invención, que se logran ventajas muy deseables en el procedimiento para la preparación de anhídrido maleico poniendo en contacto, en una zona de reacción no dividida  
20 de un reactor tubular, una mezcla de n-butano ó n-buteno y oxígeno molecular con un primer catalizador en una primera porción de dicho reactor tubular para obtener un producto en el que al menos una parte del n-butano ó n-buteno se ha convertido en butadieno, y poner en contac  
25 to después dicho producto con un segundo catalizador en

una subsiguiente y segunda porción de dicho reactor tubular en el que se produce el anhídrido maleico. Por esta invención se consigue economizar grandes costes de instalación y de operación. Además, la presente invención proporciona conversiones satisfactorias en anhídrido maleico por un solo paso de reactivos poco costosos a través del reactor. En contraste, los procedimientos conocidos en la técnica requerirían o bien el empleo extenso de recirculación de los reactivos o la utilización de un reactivo caro, el butadieno, para obtener una conversión deseable en un solo paso en anhídrido maleico.

La invención se describe del mejor modo posible con referencia al dibujo.

15

#### DESCRIPCION DEL DIBUJO

La Figura 1 muestra una vista lateral del reactor de la invención.

La Figura 2 muestra una vista desde arriba del mismo reactor.

20

Haciendo referencia a la Figura 1, el reactor está constituido por una envoltura exterior cerrada, 1. Esta envoltura contiene una pluralidad de tubos, 2, distribuidos longitudinalmente en el reactor. Cada uno de los tubos, 2, del reactor, contiene un primer catalizador, 3, y un segundo catalizador, 4. El primer catalizador, 3,

25

se halla en una primera porción del tubo, 2, que es la más próxima a la alimentación de los reactivos; y el segundo catalizador, 4, se encuentra en una segunda porción del tubo, 2, que es la más próxima a la salida del producto.

5 El n-butano ó el n-buteno se alimenta a un colector a través de la tubería 5, al mismo tiempo que se alimenta aire por la tubería 7 a un tubo de mezcla común. En el tubo de mezcla, el n-butano o el n-buteno se mezclan con aire y se comunican, por medio del colector 6, con los tubos 2. En los tubos 2, la mezcla de n-butano ó n-buteno y aire se pone en contacto con el primer catalizador, 3, y luego con el segundo catalizador, 4, a medida que asciende a través de los tubos 2. En los tubos, 10 2, la alimentación de n-butano ó n-buteno se convierte en anhídrido maleico.

15 El efluente del tubo se recoge en un receptor, 8, y se transmite, a través de la tubería de salida, 9, a operaciones de recuperación y purificación que no se representan.

20 Durante la operación del reactor, cada tubo, 2, está rodeado completamente por un fluido de control térmico, 10. El fluido de control térmico, 10, controla la temperatura de la reacción dentro del nivel deseado. El 25 fluido de control térmico, 10, se hace circular a través

de la envoltura, 1, por medio del mecanismo de agitación 11.

5 Para eliminar el exceso de calor de la envoltura 1, el fluido de control 10 se retira del interior de la envoltura 1 a través de la tubería 12 por medio de la bomba 13. El fluido de control térmico 10 se hace pasar a través de un cambiador de calor, 14, para enfriar el fluido de control térmico 10, y dicho fluido de control térmico 10 enfriado se hace volver al interior de la envoltura del reactor 1 por la tubería 15.

10 Haciendo referencia a la Figura 2, se ve que los tubos de reacción 2 están distribuidos por todo el interior de la envoltura 1, y rodeados por el fluido de control térmico 10.

15

#### EXPOSICION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El aspecto importante y crítico de la presente invención es el uso de dos catalizadores en una zona de reacción no dividida de un reactor tubular. Como se ha indicado, el primero de estos catalizadores es especialmente efectivo para convertir al menos una parte del n-butano ó del n-buteno en butadieno. El segundo de los catalizadores es especialmente efectivo para convertir el butadieno en anhídrido maleico.

25 Las cantidades relativas de los dos catalizadores en

las dos porciones de la zona de reacción tubular pueden variar ampliamente y dependen de los catalizadores particulares implicados y de la alimentación empleada. Normalmente, la zona de reacción contendrá al menos aproximadamente 10% en volumen de cualquiera de los catalizadores, estando constituido el 90% en volumen o menos restante por el otro catalizador. En la mayoría de los casos, sin embargo, la zona de reacción contendrá al menos aproximadamente 25% en volumen de uno cualquiera de los dos catalizadores. Así, por ejemplo, una zona de reacción en el tubo podría estar constituida por 90% en volumen del primer catalizador, y 10% en volumen del segundo catalizador; o bien podría estar constituida por 25% del primer catalizador y 75% del segundo catalizador.

Los catalizadores de la invención son catalizadores de lecho fijo. Dichos catalizadores se pueden disponer en los tubos en cualquier forma, tal como tabletas, bolitas, o formas análogas.

Un aspecto importante de la invención es que existe sustancialmente comunicación libre entre la primera porción del tubo que contiene el primer catalizador y la segunda porción del tubo que contiene el segundo catalizador. Por supuesto, puede haber un separador poroso con tal que los reactivos puedan fluir a través de la totalidad de la longitud de la zona de reacción.

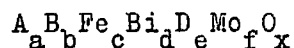
El primer catalizador y el segundo catalizador se mantienen en dos porciones distintas y separadas de la zona de reacción. Esto permite que se complete sustancialmente la reacción de deshidrogenación oxidante antes de comenzar la segunda reacción.

En la práctica preferida de la invención, son importantes los catalizadores particulares. Sin embargo, en el concepto amplio de la invención el catalizador no es crítico y puede seleccionarse de entre una amplia gama de catalizadores que son conocidos. La presente invención no está basada en líneas generales en el catalizador particular empleado, sino en el procedimiento específico en el que se emplea la invención. Así, cualquier catalizador que sea capaz de deshidrogenar oxidativamente al menos en parte n-butano ó n-butenó a butadieno no se puede emplear como primer catalizador. Análogamente, cualquier catalizador que pueda convertir hidrocarburos n-alifáticos de cuatro átomos de carbono en anhídrido maleico se puede utilizar como el segundo catalizador.

En la práctica preferida de la invención son importantes los catalizadores particulares empleados como primer y segundo catalizador.

Para uso como el primer catalizador que deshidrogena por oxidación n-butano ó n-butenó, los catalizadores

preferidos tienen la fórmula



5 en la que A es un metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal de las tierras raras, Nb, Ta, Tl ó mezcla de los mismos;

B es Ni, Co o mezcla de los mismos;

D es P, As, Sb o mezcla de los mismos;

y en la que

a es de 0 a aproximadamente 8;

10 b es de 0 a aproximadamente 12;

c y d son de 0,1 a aproximadamente 10;

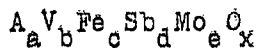
e es de 0 a aproximadamente 3;

f es de aproximadamente 8 a aproximadamente 16;

15 x es un número requerido para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

Estos catalizadores se han encontrado extremadamente efectivos en la deshidrogenación oxidante.

20 Para uso como el segundo catalizador que convierte los hidrocarburos en anhídrido maleico, los catalizadores preferidos tienen la fórmula



en la que A es un óxido metálico, Te, P, As ó mezcla de los mismos,

a es de 0 a aproximadamente 3;

25 b y c son de 0 a aproximadamente 6;

d y e son de 0,1 a 12;

d + e es mayor que a + b + c;

x es el número de oxígenos necesarios para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.

5

Los más preferidos son aquellos catalizadores con activadores opcionales de entre Al, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Te, B, P, W o mezclas de los mismos. Estos catalizadores son especialmente efectivos en la preparación de anhídrido maleico.

10

Los dos catalizadores utilizados en la presente invención se preparan convenientemente por métodos que son conocidos en la técnica. Son sumamente preferidas las preparaciones indicadas en las solicitudes de patente descritas en los Antecedentes de la Invención.

15

Las alimentaciones de reactivos, las proporciones de los mismos y las condiciones para estas reacciones se conocen en la técnica. La reacción se lleva a cabo dentro del intervalo de aproximadamente 200° a aproximadamente 600°C, y la proporción de aire a hidrocarburo es preferiblemente de aproximadamente 15 a 50 o mayor, preferiéndose el uso de la proporción de aire mínima posible.

20

Un aspecto importante de la práctica preferida de la invención es que la temperatura de la reacción es sus

25

tancialmente uniforme a lo largo de toda la longitud de la zona de reacción en el reactor tubular. Esto se consigue por medio del fluido de control de temperatura que normalmente es un fluido de transmisión de calor sumamente estable o una sal fundida. Este fluido de control de la temperatura se hace circular en contacto con los tubos, de tal modo que el calor generado en la reacción se transfiere al fluido.

El aspecto más sorprendente de la presente invención es que dos reacciones diferentes pueden llevarse a cabo de modo compatible en una sola zona de reacción obteniéndose rendimientos extremadamente altos. Podría esperarse que dominase una de las dos reacciones y que se obtuviera un rendimiento pobre de anhídrido maleico.

La reacción se puede llevar a cabo con una alimentación de reactivo que contenga uno cualquiera o una mezcla de n-butano, n-2-buteno ó n-1-buteno. Otros hidrocarburos tales como propano, propileno o bütadieno podrían incluirse también en la alimentación sin afectar desfavorablemente a la reacción.

La alimentación total de aire e hidrocarburo se lleva preferiblemente al reactor en un solo punto, como se muestra en el dibujo. Esto elimina el coste de las inyecciones de aire secundarias.

Utilizando la presente invención, se obtienen con-

versiones por paso muy deseables de n-butano ó n-buteno en anhídrido maleico. Estas conversiones son mayores que las que se obtienen en cualquier reacción en un reactor simple realizada en la técnica.

5

#### REALIZACION ESPECIFICA

Ejemplo - Reacción de alimentación de mezcla de n-butenos.

Se construyó un reactor de un tubo de acero inoxidable de 22,5 mm de diámetro interior, y 2,9 m de longitud. El reactor estaba montado, de modo que podía desconectarse, con conexiones a una alimentación de reactivos por un extremo y por el otro extremo a un sistema de recuperación de productos.

Se preparó un catalizador constituido por  $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$  por el método de la Patente de los EE.UU. 3.642.930 y se montó sobre esferas de Alundum de 3,18 mm como se describe en N.S. 296.759, presentada el 12 de octubre de 1972. El catalizador tenía un 33,3% en peso de revestimiento de los ingredientes activos en la superficie exterior del soporte. De la misma manera, se preparó un catalizador de la fórmula  $V_{0,1}Fe_{0,2}SbMo_3O_x + 4W_{0,06}^O$  de acuerdo con N.S. 250.660, presentada el 5 de mayo de 1972, y se aplicó como revestimiento sobre esferas de Alundum de 3,18 mm para dar el segundo catalizador.

La primera porción de la zona de reacción del tubo se llenó con 97,5 cm del primer catalizador en la parte más próxima a la alimentación de reactivos. Encima de este catalizador, sin barrera alguna de separación, se pusieron 1,92 m del segundo catalizador en una segunda porción de la zona de reacción. El tubo de reacción se conectó con la alimentación de reactivos y con la recuperación de producto, y se colocó en un baño de temperatura constante.

El baño de temperatura constante se mantuvo a 372°C mientras que se alimentó a través del tubo que contenía los dos catalizadores una mezcla aire-hidrocarburo que tenía una proporción molar de 26. La alimentación de hidrocarburo tenía la composición siguiente: 60 de trans-buteno-2, y 40 de cis-buteno-2.

El reactor se hizo funcionar previamente durante ocho horas, y se recogió luego el producto durante cuatro horas. Se valoraron muestras del producto con base para determinar el ácido total y se analizaron por cromatografía gas-líquido para determinar la cantidad de producto obtenida.

Los resultados se expresan en términos de porcentaje de conversión por paso, que es el número de moles de producto obtenidos x 100 dividido por los moles de n-buteno introducidos como alimentación. El porcentaje de

conversión por paso en anhídrido maleico fue de 60% en moles (107% en peso). Así pues, se requieren 0,93 kg de buteno para producir un kg de anhídrido maleico. Además del anhídrido maleico producido, la conversión por paso  
5 en ácido acrílico fue 8%, y la conversión por paso en butadieno fue 5%.

Puede verse por este ejemplo que el procedimiento de la presente invención ofrece un método comercialmente factible para preparar anhídrido maleico que presenta  
10 ventajas notables sobre los procedimientos de la técnica anterior.

De la misma manera que se ha descrito por el procedimiento arriba indicado, podrían utilizarse otros catalizadores. El primer catalizador podría reemplazarse  
15 por  $Fe_{4,5}Bi_{4,5}PMo_{12}O_x$ ,  $K_{0,2}Mg_8Fe_2BiAs_{0,5}Mo_{12}O_x$ ,  $CoMoO_4$ ,  $Sb_2Sn_4O_x$ , ó  $Tl_{0,3}Co_5Fe_2P_{0,5}Te_2Mo_{12}O_x$ , y se obtiene una reacción deseable.

Asimismo, el segundo catalizador se puede reemplazar por un catalizador de  $Sb_2Mo_3O_x$ ,  $Cu_{0,2}V_{0,1}Fe_{0,4}Sb_2Mo_9O_x$ ,  
20 ó  $Al_2Fe_{0,2}Bi_9Mo_{12}O_x$ , y se obtiene una reacción deseable.

25

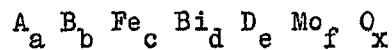
## REIVINDICACIONES

5            Los puntos de invención propia y nueva 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:

10            1ª.- Un procedimiento para la preparación de anhídrido maleico que comprende poner en contacto en una zona de reacción no dividida de un reactor tubular una mezcla de n-butano ó n-buteno y oxígeno molecular con un primer catalizador para obtener un producto en el que al menos una parte de la alimentación de n-butano ó n-buteno  
15            se convierte en butadieno y poner luego en contacto en una zona subsiguiente de dicho reactor tubular dicho producto con un segundo catalizador, en la que se produce anhídrido maleico.

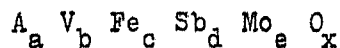
20            2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de la reacción es sustancialmente uniforme a lo largo de toda la longitud de la zona de reacción en el reactor tubular.

25            3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho primer catalizador comprende óxidos de la fórmula



en la que A es un metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal de las tierras raras, Nb, Ta, Tl o una mezcla de los mismos; B es Ni, Co o una mezcla de los mismos; D es  
 5 P, As, Sb o una mezcla de los mismos; y en la que a es de 0 a aproximadamente 8; b es de 0 a aproximadamente 12; c y d son de 0,1 a aproximadamente 10; e es de 0 a aproximadamente 3; f es de aproximadamente 8 a aproximadamente 16; x es un número requerido para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.  
 10

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que dicho segundo catalizador contiene óxidos de la fórmula



15 en la que A es un óxido metálico, Te, P, As o una mezcla de los mismos; a es de 0 a aproximadamente 3; b y c son de 0 a aproximadamente 6; d y e son de 0,1 a 12; d + e es mayor que a + b + c; x es el número de oxígenos para satisfacer los requisitos de valencia de los otros elementos presentes.  
 20

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que A de la fórmula del catalizador es Al, Cr, Co, Ni, Cu, Bi, Te, B, P, W ó una mezcla de los mismos.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en  
 25 el que se hace reaccionar n-buteno.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que se hace reaccionar 2-n-buteno, dicho primer catalizador es  $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3Bi_1P_{0,5}Mo_{12}O_x$  y dicho segundo catalizador es  $V_{0,1}Fe_{0,2}SbMo_3O_x+W_{0,06}$ .

5 8ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO MALEICO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,  
P.A.

12 SET. 1975

15 Alberto de Elizaburu  
Por Poder

15

20

25

4-9-75

- 16 -

MPB.-

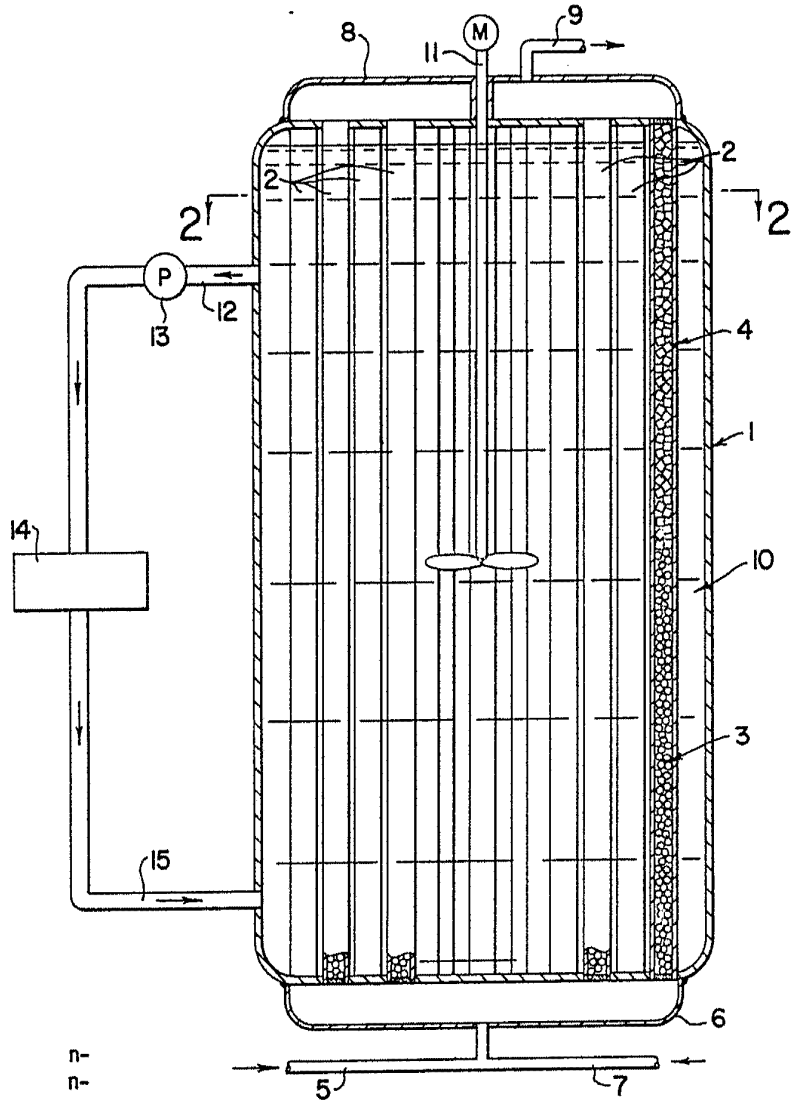


FIG. 1

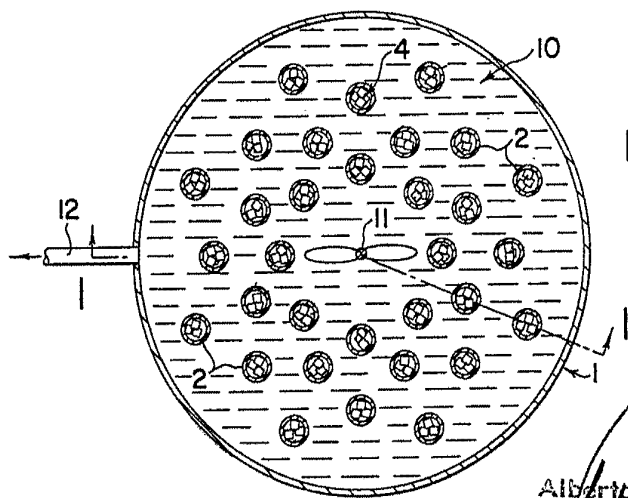


FIG. 2

Alberto de Rivasburu  
per Rivasburu