

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



18 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	24-9-76	

PATENTE DE INVENCION

19 PRIORIDADES:	20 FECHA	6) PAIS
2) NUMERO		
616.370	24 de septiembre de 1.975	EE.UU. de A.

17 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

14 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS OXIGENADOS SELEC- TOS.

71 SOLICITANTE (S)
STANDARD OIL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601. EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Walter Partenheimer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la reactivación de ciertas propiedades catalíticas de un catalizador complejo de fósforo-vanadio-oxígeno que se utiliza para la oxidación de hidrocarburos particularmente alifáticos acíclicos, tal como alcanos o alquenos, a productos de oxidación incluyendo aldehidos, cetonas, ácidos y anhídridos. El presente procedimiento de reactivación se implementa pasando un material que contiene un haluro sobre el catalizador durante operaciones normales de oxidación o en un proceso separado para la mejora del procedimiento.

La presente invención pertenece al campo de la reactivación de catalizadores de oxidación y, en particular, a la reactivación del catalizador complejo de fósforo-vanadio-oxígeno que se utilizan para la obtención de productos oxigenados que incluyen aldehidos, cetonas, ácidos y anhídridos. En momentos específicos se pueden utilizar los catalizadores mencionados anteriormente para la producción de anhídrido maléico a partir de butano.

El arte previo relevante incluye la Patente U.S.A. No. 2.773.921, concedida el 11.12.56, de los inventores Paul N. Rylander, Jr. y Wilford J. Zimmerschied. Esta Patente fué clasificada oficialmente en la Clase 260-683.15 y se relaciona generalmente a un catalizador de ácido fosfórico-pentóxido de vanadio y a un proceso de conversión de hidrocarburo utilizando tal catalizador. En general, la Patente enseña y descubre el uso de un catalizador producido a partir de la reacción de pentóxido de vanadio y ciertos ácidos fosfóricos anhidros. Está dirigida especialmente hacia el proceso de polimerización. Mas específicamente, el catalizador descrito y reivindicado en dicha referencia es un producto de reacción de pentóxido de vanadio y un ácido se

leccionado del grupo consistente en los ácidos anhídros ortofosfórico, pirofosfórico ó trifosfórico.

5 Otro arte que podría ser pertinente incluye el uso de cloruros o cloro para mantener la actividad catalítica en el proceso de reformación o similar. En casos de reformación, se utiliza la adición de cloro para mantener un cierto nivel de cloruro en el catalizador con lo que se mantiene su acidez lo bastante alta para un suficiente hidrocraqueo de parafinas.

10 La presente invención se puede resumir como un perfeccionamiento en un procedimiento para la obtención de productos de oxidación a partir de materiales de alimentación que generalmente comprenden alcanos ó alquenos, ó, en algunos casos, productos aromáticos, que comprende poner en contacto un material de alimentación hidrocarburo y una corriente gaseosa contenedora de oxígeno con un complejo catalizador que comprende fósforo-vanadio-oxígeno y tiene aproximadamente entre 0,5 y 5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio y, en un sentido más limitado, aproximadamente entre 0,05 y 0,5 átomos de promotor de metal por cada átomo de vanadio. En el procesado, la selectividad del catalizador para la producción de productos de oxidación deseados disminuye por mecanismos que no necesariamente se comprenden en su totalidad. La mejora en el procedimiento general arriba detallado incluye poner en contacto el catalizador complejo con una cantidad efectiva de un agente de reactivación que se selecciona del grupo consistente en halógenos moleculares, y ciertos compuestos que contienen por lo menos un radical haluro o mezclas de estos para, de este modo, incrementar la selectividad del catalizador para procesos subsiguientes.

25 Una modalidad amplia de esta invención reside en un procedimiento para la preparación de un producto oxigenado de-

30

terminado, seleccionado del grupo consistente en alcanos, alquenos, o mezclas de estos ó productos aromáticos que comprende poner en contacto dicho material de alimentación y un gas que contiene oxígeno molecular en la fase de vapor, con un catalizador que comprende un complejo de fósforo-vanadio-oxígeno que contiene aproximadamente entre 0,5 y 5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio, comprenden la mejora en poner en contacto dicho complejo catalizador, en condiciones de reactivación, con una cantidad efectiva de un agente de reactivación seleccionado del grupo consistente en:

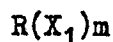
(A) Halógenos moleculares;

(B) Haluros orgánicos que están en estado de vapor a temperaturas superiores a aproximadamente los 250°C a presión atmosférica, representados por la fórmula:



en la que X es haluro seleccionado y n es un entero de 1 a 4, cualquier radical restante siendo hidrógeno;

(C) Haluros orgánicos que están en estado de vapor a temperaturas superiores a aproximadamente 250°C a presión atmosférica, representados por la fórmula:



en la que R es un alcano, alqueno o alquino de estructura recta o ramificada que contiene por lo menos 2 átomos de carbono y X₁ es independientemente un haluro primario, secundario o terciario y m es un entero de 1 a aproximadamente 20, consistente con el número de átomos de carbono de dicha estructura; y

(D) Haluros de hidrógeno;

o mezclas de estos para, de este modo, mejorar la selectividad del catalizador para la producción de los productos oxigenados seleccionados.

Otra modalidad de la invención reside en un proceso para la obtención de productos de oxidación por la oxidación de hidrocarburos de alimentación seleccionados del grupo consistente en alcanos o alquenos o productos aromáticos, o mezclas de estos, que comprende poner en contacto dicho hidrocarburo de alimentación y un gas que contiene oxígeno molecular, cuando en fase vaporosa, con un catalizador complejo de fósforo-vanadio-oxígeno, promocionado por metal, teniendo dicho complejo catalizador aproximadamente entre 0,5 y 5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio y aproximadamente entre 0,05 y 0,5 átomos de promotor de metal por cada átomo de vanadio, en la que la selectividad del catalizador para la obtención de productos de oxidación a partir de dichos hidrocarburos ha disminuido desde un nivel conseguido durante la vida catalítica primaria de dicho complejo catalizador, en la que la mejora comprende poner en contacto dicho complejo catalizador con una cantidad efectiva de un agente de reactivación seleccionado del grupo consistente en halógenos moleculares, ciertos compuestos que contienen por lo menos un radical haluro, o mezclas de estos, con lo que se incrementa dicha selectividad del catalizador para la obtención de productos de oxidación.

En otra modalidad, la presente invención se relaciona con una mejora en un procedimiento para la preparación de anhídrido maléico, que comprende poner en contacto un hidrocarburo que contiene, como mínimo, aproximadamente 50 % en peso de n-butano y un gas que contiene oxígeno molecular, cuando en fase vaporosa, con un catalizador que comprende un complejo fósforo-vanadio-oxígeno y un promotor de metal de zinc, dicho complejo catalizador teniendo aproximadamente entre 0,5 y 5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio y aproximadamente entre 0,05 a

0,5 átomos de promotor de zinc por cada átomo de vanadio, en la que la selectividad del catalizador para la producción de anhídrido maléico a partir de butano ha disminuido desde un nivel de selectividad conseguido durante la vida catalítica primaria de dicho complejo catalítico, en la que la mejora comprende poner en contacto dicho complejo catalizador, en condiciones de reactivación, con una cantidad efectiva de un agente de reactivación seleccionado del grupo consistente en cloro, hidrocloreuro, haluros alquílicos inferiores incluyendo tetracloruro de carbono, o mezclas de estos con lo que se puede subsiguientemente incrementar dicha selectividad del catalizador para la producción de anhídrido maléico.

La presente invención se relaciona generalmente con un procedimiento mejorado en la que se puede mejorar o mantener la selectividad de un catalizador de oxidación específico a niveles iniciales de selectividad por adición de ciertos agentes de reactivación al catalizador durante el procedimiento o en un proceso de reactivación separado. En particular, la invención se puede emplear en casi todos los procedimientos de oxidación y específicamente en procesos de oxidación en las que se produce anhídrido maléico a partir de butanos y/o butenos. El catalizador empleado en el proceso mejorado incluye un catalizador complejo de fósforo-vanadio-oxígeno que, en algunos instantes, contiene un promotor de metal. En instantes específicos, se selecciona el promotor de metal del grupo consistente en zinc, bismuto, cobre, litio, o mezclas de estos.

El catalizador específico a utilizar en procedimientos de oxidación, y en particular en cuanto a la producción de anhídrido maléico u otros productos de oxigenación similares, se describe detalladamente, así como procesos de producción y

su uso en procedimientos, en la Patente U.S.A. 3.862.146, concedida el 21.1.75, con Edward M. Boghosian como su inventor, y cedida a la Standard Oil Company (Indiana). La Patente citada se incorpora a la presente memoria como referencia.

5 La invención de la Patente U.S.A. 3.862.146, descrita anteriormente, se puede resumir como un proceso de oxidación utilizando un catalizador complejo de fósforo-vanadio-oxígeno, con promotor de metal, para la producción de productos oxigenados, y en particular anhídrido maléico.

10 La patente arriba citada puede extractarse como sigue:

La oxidación de butano a anhídrido maléico en presencia de un catalizador complejo de fósforo-vanadio-oxígeno se realiza por adición al catalizador de un activador de metal de zinc, bismuto, cobre o litio. El rendimiento de la oxidación puede incrementarse por tanto como un 50 % sin ninguna pérdida en la selectividad a la producción de anhídrido maléico.

15 La reivindicación mas amplia de dicha Patente U.S.A. citada se detalla a continuación:

20 Procedimiento para la preparación de anhídrido maléico, caracterizado porque comprende: poner una cantidad de alimentación, que consiste esencialmente de un 50 %, como mínimo, de N-butano y un gas que contiene oxígeno molecular en su fase de vapor, en contacto con un complejo catalizador consistente esencialmente de fósforo-vanadio-oxígeno y un activador de metal seleccionado entre zinc, cobre, bismuto, litio o mezclas de estos, comprendiendo dicho catalizador de aproximadamente entre 25 0,5 a 5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio y entre 0,05 a 0,5 átomos de dicho activador de metal por cada átomo de vanadio.

30 Mientras que la patente detallada más arriba describe

específicamente un procedimiento y el catalizador que utiliza dicho procedimiento, esta presentación no se limita necesariamente a todas las limitaciones de dicha patente.

5 Básicamente la presente invención puede incorporar catalizadores generalmente según se describen en la citada patente, al mismo tiempo que otros catalizadores complejos de fósforo-vanadio-oxígeno que pueden contener promotores (activadores) de metal adicionales y diferentes y/u otros componentes.

10 Catalizadores que pueden utilizarse incluyen aquellos procedentes de la reacción de compuestos de óxido de vanadio con óxidos fosfóricos. Preferentemente, materiales tal como pentóxido de vanadio pueden hacerse reaccionar con ácido clorhídrico, seguido por adición de ácido fosfórico para formar los catalizadores complejos de fósforo-vanadio-oxígeno utilizados aquí. Pueden añadirse otros materiales durante la fabricación del catalizador y puede incluir compuestos o metales de zinc, 15 cobre, litio, bismuto u otros materiales del grupo IA ó IIA de la Tabla Periódica de los Elementos. Una enseñanza particularmente buena para la producción de catalizadores representativos pueden hallarse en la Patente U.S.A. No. 3.288.731, concedida 20 en 1966 a R. O. Kerr, ó en la Patente U.S.A. No. 3.293.268, concedida en 1966 a R. I. Bergman y N. W. Frisch.

Catalizadores generalmente utilizables pueden prepararse: (1) haciendo reaccionar ácido fosfórico con oxalato de 25 vanadio en solución acuosa y después secando y calentando la solución a entre 300 y 500°C para proporcionar un producto que tiene una relación atómica de P a V de aproximadamente entre 1 y 3; ó (2) haciendo reaccionar ácido fosfórico con meta-vanadato de amonio en solución acuosa, y secando y calentando el producto de reacción a una temperatura de entre 300 y 500°C para 30

proporcionar un producto que tiene una relación atómica de P a V de aproximadamente entre 1 y 3; ó (3) haciendo reaccionar P_2O_5 ó ácido fosfórico con un compuesto de vanadio en una solución acuosa de un haluro de hidrógeno y secando y calentando el producto a una temperatura de aproximadamente entre 300 y 500°C para proporcionar un producto que tiene una relación atómica de P a V de aproximadamente entre 1 y 3. En cualquiera de las maneras descritas anteriormente se pueden añadir componentes a la mezcla de reacción para obtener propiedades catalíticas mejoradas o modificadas.

Con el fin de entender y describir, de modo más adecuado, las distintas propiedades catalíticas que se ven afectadas por el uso del catalizador descrito y utilizado en la presente invención, se presenta la siguiente definición de términos.

- (1) Conversión = $\frac{\text{moles de alimentación de hidrocarburo consumidos}}{\text{moles de hidrocarburo cargados}}$
- (2) Selectividad = $\frac{\text{moles del producto de oxidación deseado producidos}}{\text{moles de alimentación de hidrocarburo consumidos}}$
- (3) Rendimiento en moles = (Conversión) (Selectividad)

En un momento específico en el que una corriente de alimentación que contiene esencialmente butano normal se carga a la zona de reacción para la producción de anhídrido maléico, se detallan la selectividad y rendimiento en moles según las ecuaciones detalladas a continuación.

(4) Conversión = $\frac{\text{moles de n-C}_4 \text{ consumidos}}{\text{moles de n-C}_4 \text{ cargados}}$

$$(5) \text{ Selectividad} = \frac{\text{moles de anhídrido maléico producidos}}{\text{moles de n-C}_4 \text{ consumidos}}$$

$$(6) \text{ Rendimiento en moles} = (\text{Conversión}) (\text{Selectividad})$$

5

En momentos en los que se desea un rendimiento en peso para la producción de anhídrido maléico a partir de butano normal, se puede utilizar el siguiente cálculo:

$$(7) \text{ Rendimiento en peso} = (\text{Conversión})(\text{Selectividad})(1,69)$$

10

La conversión, selectividad y rendimiento arriba detallados, sobre una base molar, multiplicados por 100 son equivalentes a porcentajes de conversión, de selectividad y de rendimiento de moles. Cuando se determina un rendimiento en peso es necesario saber la relación de los pesos moleculares del hidrocarburo de alimentación y del producto de oxigenación y, por consiguiente, el rendimiento en peso para la producción de anhídrido maléico de butano normal se define como el producto de la conversión molar multiplicado por la selectividad molar (para butano normal a anhídrido maléico) todo multiplicado por 1,69. La producción máxima teórica de anhídrido maléico de butano normal proporcionaría un rendimiento en peso de 1,69 kg de anhídrido maléico por cada kg de butano normal consumidos, tomando un 100 % de selectividad y conversión. Al detallar el rendimiento en peso sobre una base de porcentaje, simplemente se refleja la cantidad de rendimiento en peso teórico de anhídrido maléico multiplicado por 100. Por consiguiente, el rendimiento en porcentaje de peso teórico sería 169 %.

15

20

25

30

Cuando se utiliza el catalizador descrito anteriormente, en un proceso determinado para la producción de anhídrido ma

léico a partir de una alimentación de hidrocarburo que contiene butano normal, aparece después de un tiempo determinado de vida catalítica un descenso en la selectividad del catalizador para la producción de anhídrido maléico a partir de butano normal.

5 La disminución de selectividad es acompañada por una producción incrementada de productos oxigenados no-anhídridomaléicos, concretamente monóxido de carbono y dióxido de carbono, que disminuyen el rendimiento de anhídrido maléico. También pueden haber momentos en que ambos la selectividad y la conversión disminu-
10 yen con lo que reducen mucho la producción de producto anhídrido maléico.

Entonces, por consiguiente, la presente invención se presenta como un procedimiento mejorado con el que un agente de reactivación, según se describirá con más detalle a continuación,
15 es bien añadido a la corriente de alimentación o bien puesto en contacto, independientemente, con el catalizador para incrementar la selectividad del catalizador a niveles que se acercan, o por lo menos igualan, los medidos con catalizador fresco. Tal mejora en la selectividad incrementa el rendimiento de producto
20 oxigenado, resultando en operaciones más eficientes y beneficiosas.

Las condiciones de reactivación que se contemplan para su uso en el procedimiento de reactivación mejorado de la presente invención incluyen el uso de una cantidad efectiva de un
25 agente de reactivación para contactar dicho catalizador y, así, causar que por lo menos su selectividad se incremente para la producción más eficiente del producto o productos oxigenados deseados. Los agentes de reactivación que se describirán más completamente a continuación pueden bien ser incorporados en la co-
30 rriente de alimentación que pasa al interior de la zona de reac-

ción o bien contactar el catalizador en un procedimiento de procesado separado. En algunos casos se pueden utilizar ambas operaciones.

5 La concentración del agente de activación que pasa sobre el catalizador puede controlarse con el fin de evitar daños al catalizador por adiciones excesivas. Problemas adicionales asociados con la adición de agentes de activación incluyen la obtención de productos finales corrosivos que posiblemente podrían dañar el equipo de la fábrica.

10 También se contempla, tanto si el agente de reactivación se añade a la alimentación que pasa al interior de la zona de reacción o tanto en una etapa independiente, emplear equipo de procesado asociado con el fin de eliminar el paso de productos nocivos al ambiente por el uso de medios apropiados de lavado y/o recuperación de vapor.

15 Se ha encontrado en la determinación de cual es una cantidad efectiva de agente de reactivación que existe alguna concentración mínima del agente de reactivación que debe pasar al interior de la zona de reacción para efectuar el incremento en la selectividad del catalizador. No obstante, es difícil asegurar la concentración como una cantidad absoluta debido a que los diseños de reactor tendrían una influencia sustancial sobre la concentración actual a la que se debe exponer el catalizador dentro de la zona de reacción. Entonces, y por consiguiente, el mejor planteamiento sería el de detallar que debe pasar a la zona de reacción una cantidad total mínima, basada generalmente en el contenido de fósforo y/o vanadio en la zona de reacción, para que las condiciones de reactivación proporcionen el incremento necesario de selectividad.

30 Se contemplan gases portadores, cuando el proceso de

reactivación comprende una etapa separada, para mover el agente de reactivación a través del lecho catalizador. Dichos gases portadores pueden utilizarse como un sustituto para la cantidad de alimentación normal que pasa a la zona de reacción. Los gases portadores no son necesariamente crítico en su elección y pueden incluir materiales tal como nitrógeno, butano, oxígeno, o cualquier otra corriente de gas disponible que sería compatible con el agente de reactivación y no degradaría el cumplimiento del catalizador.

Si se utiliza una etapa de reactivación separada, se contempla utilizar, antes o después del paso del agente de reactivación a través del lecho catalizador, una purga gaseosa para eliminar del catalizador el agente de reactivación y otros materiales atrapados. Dichos materiales de purga pueden incluir nitrógeno u otros gases inertes o hidrocarburos ligeros tal como butano.

Cuando se utilizan ciertos catalizadores para la producción de anhídrido maléico a partir de ricas corrientes de butano normal, se ha encontrado que después de la reactivación del catalizador en una secuencia de procesado separado (utilizando un agente de reactivación de tetracloruro de carbono) que un tratamiento con vapor de agua mejora el nivel de conversión del catalizador. El mecanismo exacto que ocurre para permitir que la purga con vapor de agua, después de los procesos de reactivación, mejore adicionalmente la realización catalítica, no se conoce específicamente. Pruebas indican que, cuando se utilizan haluros de alquilo como agentes de reactivación, a ciertas temperaturas se depositan pequeñas cantidades de residuo de carbón sobre el catalizador, lo que afecta su conversión en sentido contrario. Por consiguiente, se teoriza que el paso de vapor de agua sobre

un catalizador en ausencia del agente de reactivación causará una reacción de agua-gas, eliminando efectivamente el carbón depositado del catalizador y permitiendo la obtención de un rendimiento en peso mejorado.

5 Las temperaturas de reactivación dependerán de muchos factores, incluyendo el hecho de si el agente de reactivación se añade a la alimentación en una operación esencialmente según la corriente ó si el agente de reactivación se pone en contacto con la zona de reacción catalítica en una etapa separada de procesa-
10 do. Por supuesto, cuando el agente de reactivación está presente en la materia de alimentación, generalmente se mantendrá la temperatura de la zona de reacción a la necesaria para la producción razonablemente eficiente y económica de los productos de oxigenación. No obstante, cuando se pasa el agente de reactivación a través de la zona de reacción catalítica en un proce-
15 so de reactivación separado, pueden haber grandes variaciones en temperaturas.

Específicamente, las temperaturas de reactivación deben encontrarse generalmente dentro de la gama comprendida aproxima-
20 damente entre 300 y 650°C. En una modalidad especialmente preferida, las condiciones de reactivación deben incluir una temperatura dentro de la gama comprendida aproximadamente entre 300 y 550°C y, en algunos casos, entre aproximadamente 300 y 500°C. Por supuesto, las temperaturas de reactivación variarán dependien-
25 do del catalizador específico y el procedimiento de oxidación utilizado. En una modalidad específica, en el que se pasa una alimentación de butano normal al interior de la zona de reacción para la producción de anhídrido maléico, se ha encontrado que la temperatura de reactivación más preferida estará algo por encima
30 de los 300°C pero inferior a los 500°C, cuando se utiliza un agen

te de reactivación de tetracloruro de carbono.

Para la reactivación más buena de un catalizador de oxidación de butano para producir anhídrido maléico, cuando se utiliza un agente de reactivación de tetracloruro de carbono, se ha encontrado que se necesitan temperaturas de reactivación superiores a aproximadamente 300°C para causar incrementos en selectividad, pero se necesitan temperaturas inferiores a 400°C para evitar pérdidas excesivas en conversión de catalizador a excepción de que exista un tratamiento subsiguiente de vapor de agua.

Los agentes de reactivación que pueden utilizarse en el proceso de reactivación reivindicado en la presente generalmente incluyen materiales tal como halógenos moleculares o mezclas de éstos, o compuestos que contienen uno o más radicales haluro o mezclas de éstos. No obstante, dentro de la amplia categoría de haluros, obviamente deben existir materiales con propiedades peligrosas tal como la auto-detonación o materiales extremadamente corrosivos los cuales, mientras se encuentran dentro de la definición de haluros para agentes de reactivación, no serían efectivos ya que destruyen el catalizador y/o el equipo del procedimiento. Por consiguiente, deben excluirse las clases inoperativas al definir los haluros utilizados por la presente.

Una de las condiciones básicas al utilizar los materiales de haluro como agentes de reactivación es el que estos se mantengan en estado vaporoso cuando se emplean en condiciones de reactivación. Por consiguiente, los materiales que tienen puntos de ebullición razonablemente altos no son apropiados y presentarían dificultades de procesado. Es preferible que los materiales de haluro estén en fase de vapor a temperaturas superior

res a un mínimo de aproximadamente 250°C, a presión atmosférica. Los agentes de reactivación específicos pueden incluir componentes puros o mezclas de componentes. Especialmente utilizables en el proceso de reactivación detallado son los haluros que incluyen las formas gaseosas de fluor, cloro y bromo. En algunos casos, yodo puede ser utilizado, pero su punto de ebullición es lo suficientemente alto de modo que puede no presentarse como agente de reactivación favorable cuando se utiliza a temperaturas bajas. Agentes de reactivación específicos pueden incluir, pero sin estar necesariamente limitados a los siguientes: hidrocioruro, triclorometano, diclorometano, monoclorometano, hexaclorometano, etanos haluro-sustituidos, propanos, butanos (normales o iso), pentanos (normales o ramificados), hexanos (ramificados o rectos), y otros productos alifáticos que contienen cloruros o haluros. Otros haluros específicos que pueden utilizarse incluyen materiales tal como 1,6-diclorohexano, 1,2-diclorohexano, 1,2-dibromohexano, 2,2-diclorohexano, 2,3-diclorohexano, 2,5-diclorohexano y 3,4-diclorohexano, hexilbromuro, sec-hexilbromuro y 3-bromohexano normales.

Haluros orgánicos con número de carbono relativamente bajo (generalmente 4 o menos) son preferidos para reducir la posibilidad de formación de coque durante la reactivación.

Inter-halógenos que pueden utilizarse incluyen gases que tienen puntos de ebullición razonablemente bajos, tal como ClF, ClF₃, BrF, BrCl, IBr, BrF₅, F₂O, Cl₂O, ClO₂ (potencialmente explosivo), Cl₂O₆, Cl₂O₇, Br₂O, y oxácidos de cloro, bromo y yodo. Otros materiales que pueden utilizarse a temperaturas de reactivación elevadas incluyen productos tal como CF₄, CHF₃, Freón 12, Freón 13, Freón 22, Freón 21 y ácido tricloracético.

En una modalidad preferente, los agentes de reactiva-

ción deben ser haluros no-metálicos.

Estos y otros materiales de halógeno o que contienen haluro pueden utilizarse además de los detallados anteriormente.

Los materiales de alimentación que pueden utilizarse incluyen alcanos, alquenos, y productos aromáticos que generalmente se convierten a anhídrido maléico como el producto oxigenado seleccionado. De los productos aromáticos, generalmente se prefiere benceno para la producción de anhídrido maléico. Butano normal es el alcano preferido especialmente en concentraciones relativamente elevadas. En un momento especialmente preferido, el material de alimentación debe contener mas del 50 % en peso, de su contenido total en hidrocarburo, de butano normal.

En algunos casos, puede utilizarse orto-xileno como alimentación, en cuyo caso el producto oxigenado seleccionado es anhídrido ftálico.

Es posible operar el procedimiento de oxidación manteniendo la concentración de oxígeno en el material de alimentación bastante por encima o por debajo de las concentraciones explosivas límites para dicho sistema.

Además de butano, otros materiales de alimentación pueden pasarse por encima del anteriormente mencionado catalizador, tal como butenos o productos aromáticos, para producir anhídrido maléico. Otros productos también pueden dar resultado, tal como ácido acético.

Otros materiales de alimentación incluyen propano, propeno, pentanos, pentenos, u otros productos alifáticos superiores, tanto insaturados como saturados, productos aromáticos ramificados y cicloparafinas. Dichos productos de la alimentación son conocidos en el campo de la invención.

Se presentan los siguientes Ejemplos para ilustrar es-

pecialmente ciertas modalidades de la invención reivindicada, y no se presentan con el fin de incorrectamente limitar la cobertura de las reivindicaciones.

EJEMPLO 1

5 En este Ejemplo se reactivó un catalizador, que había sido puesto en contacto con una mezcla de butano y aire durante un determinado periodo de tiempo, con un tratamiento de tetracloruro de carbono, y a continuación se devolvió a la corriente para mostrar los efectos del tratamiento de haluro sobre el catalizador agotado. Hubo una mejora en el rendimiento y selectividad como resultado de dicho tratamiento.

10 El tratamiento de tetracloruro de carbono se efectuó añadiendo el tetracloruro de carbono a la mezcla de alimentación de butano normal y aire. La corriente de alimentación contenía aproximadamente 1,1 % en volumen de alimentación de butano normal en una atmósfera de aire artificialmente formulada. La corriente de alimentación se pasó a través de un reactor que contenía un catalizador según se describe en esta memoria y tenía una relación atómica de fósforo a vanadio de aproximadamente 1,2 y un promotor de metal de zinc presente en una relación atómica respecto a vanadio de aproximadamente 0,2. Durante las operaciones normales, la velocidad espacial por hora y peso de la alimentación que contenía butano y aire fue regulada a aproximadamente 1,4 a presión atmosférica. Se mantuvo la misma velocidad espacial y presión cuando se efectuaron adiciones de tetracloruro de carbono a la corriente de alimentación.

20 Durante un periodo de treinta minutos para el tratamiento de tetracloruro de carbono, se pasó la corriente de alimentación de butano de 1,1 % en volumen a través de un depurador por lavado que contenía tetracloruro de carbono líquido manteni-

25

30

do a 0°C, y a continuación se pasó a la zona de reacción que se mantuvo a una temperatura de 400°C. Los cálculos de presión de vapor indicaron que la alimentación que pasaba a la zona de reacción contenía aproximadamente 4,1 % en volumen de concentración de tetracloruro de carbono. El tratamiento con tetracloruro de carbono, tal y como se detalla en la Tabla 1 a continuación, causó una mejora sustancial en selectividad del catalizador para la producción de anhídrido maléico después de aproximadamente 22 horas de operación. También incluido en los datos detallados en la Tabla 1, está la realización del catalizador original fresco a 420°C de temperatura de reacción y la temperatura del catalizador usado, mostrando la selectividad de conversión y rendimiento en peso a 450°C de temperatura de reacción antes del procedimiento de reactivación.

T A B L A 1

TIEMPO EN CORRIENTE, HRS.	TEMPERATURA DEL REACTOR °C.	% DE CONVERSION	% DE SELECTIVIDAD	% RENDIMIENTO EN PESO
Catalizador original fresco	450	83	62	87
Catalizador usado	450	94	27	43
18	400	82	50	69
Tratamiento con Cl ₄ (30 minutos)	450	-	-	-
40	400	22	76	29
66	450	79	60	80
90	450	86	59	86
186	450	94	52	83
216	420	97	60	89
379	420	88	60	89

TABLA 1 (Continuación)

TIEMPO EN CORRIENTE, HRS	TEMPERATURA DEL REACTOR °C	% DE CONVERSION	% DE SELECTIVIDAD	% RENDIMIENTO EN PESO
499	410	88	59	88
1948	400	77	61	80

EJEMPLO 2

En este Ejemplo aproximadamente 10 gramos de un catalizador de anhídrido maléico agotado que tenía la misma composición esencial al descrito para el catalizador del Ejemplo 1 fué puesto en un horno tubular forrado de vidrio, recubierto con un flujo de gas de nitrógeno y calentado a 400°C. La corriente de nitrógeno se pasó entonces a través de una solución de ácido clorhídrico acuoso a temperatura ambiente. Entonces se pasó la corriente saturada de ácido al interior del horno tubular. Cuatro horas después, y a 400°C, se terminó el tratamiento con cloruro de hidrógeno y se enfrió el catalizador bajo una corriente de gas de nitrógeno puro. Se cargó el catalizador en un pequeño reactor de similar operación al descrito en el Ejemplo 1 y se alimentó con una corriente de alimentación de 1,1 % de butano normal en aire, a una velocidad espacial por hora y peso de 1,4 a una temperatura de 400°C y presión atmosférica. Se detallan los resultados de conversión obtenidos, selectividad y rendimiento tanto para el catalizador usado antes del tratamiento con cloruro de hidrógeno cuanto para el catalizador tratado a hasta 230 horas de operación sobre la corriente.

T A B L A 2

<u>TIEMPO EN CORRIENTE, HRS</u>	<u>TEMPERATURA DEL REACTOR °C</u>	<u>% DE CON- VERSION</u>	<u>% DE SELEC TIVIDAD</u>	<u>% RENDIMIEN TO EN PESO</u>
Catalizador usado	400	77	56	73
5 18	400	73	66	82
41	400	74	69	86
185	400	76	69	88
233	400	76	67	86

EJEMPLO 3

En este Ejemplo se efectuó la adición in situ de cloruro de hidrógeno a una zona de reacción sobre la corriente. Se observó un efecto beneficioso sobre el catalizador. Durante la reacción sobre la corriente se pasó una corriente de alimentación, que contenía aproximadamente 1,1 % en volumen de butano normal en aire, sobre un catalizador que se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 400°C, a presión atmosférica y una velocidad espacial por hora y peso de aproximadamente 1,4. A varios intervalos durante la reacción de butano y anhídrido maléico se pasó cloruro de hidrógeno sobre el lecho del catalizador en mezola por adición a la corriente de alimentación. El tratamiento con cloruro de hidrógeno se efectuó primeramente pasando la corriente de alimentación a esencialmente presión atmosférica a través de un depurador por lavado con gas que contenía ácido clorhídrico acuoso concentrado a temperatura ambiente. La corriente de aire y butano, esencialmente saturada a temperatura ambiente con cloruro de hidrógeno, se pasó entonces a la zona de reacción durante períodos de tiempo indicados en la Tabla 3 a continuación. Después de cuatro tratamientos consecutivos con cloruro de hidrógeno, el rendimiento total y selectivi-

dad del catalizador había sido mejorado sustancialmente. Los resultados específicos de dicho tratamiento de cloruro sobre la corriente se detallan en la Tabla 3 a continuación.

TA B L A 3

	<u>TIEMPO EN CORRIENTE, HRS</u>	<u>TEMPERATURA DEL REACTOR °C</u>	<u>% DE CON VERSION</u>	<u>% DE SELEC TIVIDAD</u>	<u>% RENDIMIEN- TO EN PESO</u>
5	257	400	77	51	67
	263 (30 min.HCl)	400	-	-	-
10	281	400	76	54	70
	286 (20 min.HCl)	400	-	-	-
	288	400	75	53	66
	305	400	75	56	71
15	310 (20 min.HCl)	400	-	-	-
	312	400	75	53	67
	329	400	75	58	73
	333 (35 min.HCl)	400	-	-	-
20	425	400	74	59	74

EJEMPLO 4

En este Ejemplo se utilizó un catalizador similar al descrito en el Ejemplo 1 para ilustrar los efectos de tratamientos de cloro gaseoso sobre la realización catalítica.

25 Durante el proceso normal se pasó una alimentación de 1,1 % en volumen de n-butano en aire sintético a través de un reactor a presión atmosférica y a una velocidad espacial por hora y peso de 1,4. A ciertos intervalos (17, 45, 179 y 227 horas sobre la corriente) se pasó una corriente gaseosa de cloro esencialmente puro sobre el lecho catalizador a una velocidad espa-
30

5 cial por hora y peso de 1,4 durante periodos de tiempo que oscilaron entre 1 y 30 minutos. Después se continuó la alimentación y, una vez transcurrido un periodo de tiempo entre 3 y 28 horas, se efectuó un análisis cromatográfico gaseoso sobre el efluente con el fin de determinar la influencia de cloro en el catalizador.

10 Se detallan los resultados de estos ensayos en la Tabla 4 a continuación, y estos indican que el cloro efectivamente mejora algo el rendimiento pero no se incrementa la selectividad tanto como se esperaba en comparación con un tratamiento de tetracloruro de carbono a la misma temperatura.

T A B L A 4

	<u>TIEMPO EN CORRIENTE, HRS</u>	<u>TEMPERATURA DEL REACTOR °C</u>	<u>% DE CON VERSION</u>	<u>% DE SELEC TIVIDAD</u>	<u>% RENDIMIEN TO EN PESO</u>
15	Catalizador inicial	454	99	33	55
	17 (Tratamiento con Cl ₂ , 1 mint)	450	-	-	-
	28	452	96	39	63
20	45 (Tratamiento con Cl ₂ , 5,5 minutos)	450	-	-	-
	48	454	93	47	74
	179 (Tratamiento con Cl ₂ , 18 minutos)	450	-	-	-
25	165	448	94	47	74
	212 (Tratamiento con Cl ₂ , 10 minutos)	459	-	-	-
	215	448	89	48	73

30

TABLA 4 (Continuación)

<u>TIEMPO EN CO</u> <u>RRIENTE, HRS</u>	<u>TEMPERATU</u> <u>RA DEL</u> <u>REACTOR °C</u>	<u>% DE CON</u> <u>VERSION</u>	<u>% DE SELEC</u> <u>TIVIDAD</u>	<u>% RENDIMIEN</u> <u>TO EN PESO</u>
5 227 (Trata- miento con Cl ₂ , 30 minu- tos)	450	-	-	-
233	447	87	47	70
257	416	75	61	78

EJEMPLO 5

10 En este Ejemplo se puso en contacto un catalizador, idéntico al descrito para el Ejemplo 4, con un gas esencialmente de cloro en un 100 % durante un periodo de tres horas, a presión atmosférica y una velocidad espacial por hora y peso de aproximadamente 0,3.

15 Al pasar 65 horas sobre la corriente con la alimentación en condiciones idénticas a las descritas en el Ejemplo 4, se apreció que el catalizador poseía una conversión del 99 %, una selectividad de 29 % y un rendimiento en peso del 48 % a 454°C. Después del tratamiento de cloro durante tres horas y
20 pasadas 46 horas mas de procesado de la alimentación, los catalizadores tenían una conversión del 100 %, una selectividad del 16 % y un rendimiento en peso del 27 %, todas las cantidades medidas a 450°C.

25 Estos datos sugieren que un tratamiento extensivo con cloro con concentraciones elevadas de cloro no ayudan el rendimiento del catalizador y, de hecho, realmente dañan su rendimiento.

30 Concentraciones mas bajas de cloro y/o tiempos de contacto reducidos pueden ser beneficiosos, tal y como se ilustra en el Ejemplo 4 anterior.

EJEMPLO 6

En este Ejemplo se efectuaron repetidas regeneraciones de un catalizador idéntico al utilizado en el Ejemplo 4 para ilustrar la efectividad de repetidos tratamientos con tetracloruro de carbono y el uso de una purga de vapor de agua para modificar las propiedades catalíticas.

Las operaciones normales de oxidación con n-butano sobre la corriente se efectuaron en condiciones esencialmente iguales a las descritas en el Ejemplo 4 anterior. El tratamiento con tetracloruro de carbono se llevó a cabo después de que la mezcla de alimentación aire-n-butano fuera cambiada a una purga con nitrógeno de media hora. Después de efectuarse el tratamiento con tetracloruro de carbono, se volvió a purgar con nitrógeno durante media hora. Entonces se volvió a comenzar la mezcla de alimentación aire-n-butano, y se tomaron medidas de las conversiones, selectividad y rendimiento en los períodos de tiempo y temperaturas indicadas.

La reactivación con tetracloruro de carbono se efectuó a la temperatura de catalizador indicada inyectando 0,07 ml de tetracloruro de carbono en la purga de nitrógeno a una velocidad espacial por hora y peso de 1,4, en un periodo de tiempo de 15 segundos.

Durante varios momentos de la vida catalítica se paró el butano en la corriente de alimentación y se permitió aire, esencialmente puro, contactara el catalizador durante períodos prolongados. El contacto con aire se efectuó para acelerar la reactivación del catalizador y poder efectuar una más rápida evaluación de la efectividad de la reactivación con halógeno utilizando tetracloruro de carbono. El contacto con aire tiene todas las características cualitativas de un catalizador normalmente

agotado, es decir, una disminución en la selectividad y relación molar CO/CO_2 , y un incremento en conversión.

5 Después de haber completado algunos procesos de reactivación con tetracloruro de carbono, se efectuó un tratamiento con vapor de agua para ilustrar su influencia beneficiosa en el rendimiento del catalizador. El tratamiento con vapor de agua comprendió pasar sobre el catalizador, a la temperatura indicada, una mezcla de 85 % en volumen de agua en nitrógeno a una velocidad espacial por hora y peso de aproximadamente 1,4 para el periodo de tiempo indicado. Después del tratamiento con vapor de agua, la alimentación normal de butano en aire fué pasada sobre el catalizador y se tomaron medidas de conversión, selectividad y volumen de rendimiento.

15 Los resultados de los procedimientos anteriores se detallan en la Tabla 5 a continuación, e indican que el catalizador aparentemente se vuelve más difícil de reactivar por el tratamiento con aire después de cada reactivación sucesiva con tetracloruro de carbono.

20 En la Tabla 5 a continuación, el tratamiento detallado se efectuó al periodo indicado en la vida catalítica. Todas las conversiones de catalizador, selectividades y rendimiento se indican en la anteriormente descrita mezcla de aire-n-butano. Las temperaturas de los diferentes tratamientos se mantuvieron lo más próximo posible a $460^{\circ}C$ para permitir un máximo número de cambios de procedimiento sin la necesidad de calentar o enfriar el catalizador o alimentación.

30 Las diferentes secuencias de reactivación detalladas en la Tabla 5 ilustran la mejora destacada en realización, especialmente selectividad del catalizador, cuando se utiliza el procedimiento de reactivación. Se contempla que, por manipulación

de temperatura, resultarían adicionales mejoras en selectividad y rendimiento.

5 El tratamiento con tetracloruro de carbono, por sí solo, a 67, 119, 240, 288, 454 y 617 horas de vida catalítica resultó totalmente en incrementos sustanciales en la selectividad del catalizador. En los momentos en los que se redujeron las producciones, tiempo adicional y/o tratamientos posteriores con vapor de agua incrementarían la conversión, con lo que incrementaba el rendimiento final de anhídrido maléico.

10 La combinación del tratamiento con tetracloruro de carbono a 617 horas y tratamiento con vapor de agua a 644 horas proporcionó un incremento sustancial en el rendimiento (de 51 a 88%) con solo una ligera disminución en selectividad.

15 Los tratamientos con tetracloruro de carbono y vapor de agua a 751 y 753, y 777 y 844 horas, respectivamente, resultaron en un incremento en el rendimiento global con bien selectividad estable o bien con muy pequeñas pérdidas. El tratamiento con tetracloruro de carbono y vapor de agua a 940 horas incrementó tanto la conversión como la selectividad del catalizador.

20 El tratamiento final con tetracloruro de carbono (991 horas) incrementó la selectividad mientras que afectaba la conversión de modo adverso. El tratamiento posterior con vapor de agua a 1083 horas, por otro lado, incrementó la conversión en mas del doble, dando como resultado una producción final en peso del 92 %. Estos datos ilustran la necesidad, en determinados momentos, de un contacto del catalizador con vapor de agua o función similar, después del tratamiento con tetracloruro de carbono.

T A B L A 5

	OPERACION	TIEMPO EN CORRIENTE, HRS	TEMPERA TURA DEL REACTOR °C	% DE CON VERSION	% DE SE LECTIVI DAD	% RENDI- MIENTO EN PESO
5	Alimentación	65	460	99	29	51
	Tratamiento con CCl ₄	67	460	-	-	-
	Alimentación	72	459	63	60	64
10	Alimentación	89	460	83	58	81
	3 horas de tratamiento con aire	92	460	-	-	-
	Alimentación	113	462	96	36	58
	Tratamiento con CCl ₄	119	460	-	-	-
	Alimentación	137	461	85	56	80
15	3 horas de tratamiento con aire	235	460	-	-	-
	Alimentación	239	461	97	40	66
	Tratamiento con CCl ₄	240	460	-	-	-
	Alimentación	257	460	66	60	67
20	5 horas de tratamiento con aire	258	460	-	-	-
	Alimentación	282	462	96	48	78
	Tratamiento con CCl ₄	288	460	-	-	-
25	Alimentación	289	461	54	61	56
	Alimentación	425	462	83	56	78
	4 horas de tratamiento con aire	449	460	-	-	-
	Alimentación	453	460	93	53	83
30	Tratamiento con CCl ₄	454	460	-	-	-

TABLA 5 (Continuación)

	<u>OPERACION</u>	<u>TIEMPO EN CORRIENTE, HRS</u>	<u>TEMPERATU RA DEL REACTOR °C</u>	<u>% DE CON VERSION</u>	<u>% DE SE LECTIVI DAD</u>	<u>% RENDI MIENTO EN PESO</u>
	Alimentación	455	458	50	63	54
5	Alimentación	569	461	69	58	67
	6,5 horas de tratamiento con aire	570	460	-	-	-
	Alimentación	597	460	81	54	74
10	Tratamiento con CCl ₄	617	460	-	-	-
	Alimentación	619	461	47	63	51
	2,8 horas de tratamiento con aire	645	460	-	-	-
	Alimentación	665	462	91	57	88
15	8 horas de tratamiento con aire	668	460	-	-	-
	Alimentación	750	461	96	49	79
	Tratamiento con CCl ₄	751	461	-	-	-
	Alimentación	753	460	45	66	50
20	1,3 horas de tratamiento con aire	753	460	-	-	-
	Alimentación	771	462	86	58	85
	5 horas de tratamiento con aire	771	460	-	-	-
25	Tratamiento con CCl ₄	777	460	-	-	-
	Alimentación	801	460	48	67	54
	Alimentación	843	459	51	67	57
	3 horas de tratamiento con aire	844	460	-	-	-
30	Alimentación	847	463	80	67	91

TABLA 5 (Continuación)

	OPERACION	TIEMPO EN CORRIENTE, HRS	TEMPERATU RA DEL REACTOR °C	% DE CON VERSION	% DE SE LECTIVI DAD	% REN- DIMIEN TO EN PESO
5	17 horas de tratamiento con aire	909	460	-	-	-
	Alimentación	916	462	91	54	82
	CCl ₄ seguido por 2,5 horas de tratamien- to con aire	940	460	-	-	-
10	Alimentación	964	462	89	57	86
	16 horas de tratamiento con aire	970	460	-	-	-
	Alimentación	990	462	92	54	84
	Tratamiento con CCl ₄	991	460	-	-	-
15	Alimentación	993	459	44	66	48
	2 horas de tratamiento con aire	1085	460	-	-	-
	Alimentación	1085	460	91	60	92
20	<u>EJEMPLO 7</u>					
	En este Ejemplo se efectuaron reactivaciones con tetracloruro de carbono bajo condiciones esencialmente similares a las descritas en el Ejemplo 6 sobre un catalizador descrito en el Ejemplo 1. Se determinaron la conversión, selectividad y rendimiento a las cuatro horas de cada activación con tetracloruro de carbono. Se repitieron algunas de estas pruebas para ilustrar los efectos, sobre la realización catalítica, de múltiples activaciones con tetracloruro de carbono. En las pruebas de activación a 330°C se redujo la temperatura de la zona de					
25	reacción a 409°C desde los 450°C, en un momento determinado, pa					
30						

ra ilustrar los efectos de la manipulación de temperaturas sobre la realización del catalizador.

Los datos en la Tabla 6 a continuación ilustran: que las activaciones con tetracloruro de carbono se vuelven efectivas aproximadamente entre 260 y 300°C; la conversión se ve sustancialmente afectada de modo inverso a temperaturas de activación superiores a los 400°C; y se observan máximos incrementos en selectividad a temperaturas de activación superiores a los 360°C.

T A B L A 6

DESCRIPCION DE PRUEBA	TEMPERATURA DEL REACTOR °C	% DE CONVERSION	% DE SELECTIVIDAD	% RENDIMIENTO EN PESO
<u>Activación a 260°C</u>				
Base	450	99	35	58
Activación por CCl ₄	260	-	-	-
Post-Activación	450	99	35	58
<u>Activación a 300°C</u>				
Base	450	98	34	56
Activación por CCl ₄	300	-	-	-
Post-Activación	450	97	54	88
Activación por CCl ₄	300	-	-	-
Post-Activación	450	96	56	91
<u>Activación a 330°C</u>				
Base	450	99	32	53
Activación por CCl ₄	330	-	-	-
Post-Activación	450	94	52	82
" "	409	84	64	91
Activación por CCl ₄	330	-	-	-
Post-Activación	450	95	56	90

TABLA 6 (Continuación)

	<u>DESCRIPCIÓN DE PRUEBA</u>	<u>TEMPERATURA DEL REACTOR °C</u>	<u>% DE CONVERSION</u>	<u>% DE SELECTIVIDAD</u>	<u>% RENDIMIENTO EN PESO</u>
	Activación por CCl ₄	330	-	-	-
5	Post-Activación	450	93	59	93
	<u>Activación a 356°C</u>				
	Base	450	97	34	56
	Activación por CCl ₄	356	-	-	-
	Post-Activación	450	93	48	75
10	Activación por CCl ₄	356	-	-	-
	Post-Activación	450	91	53	82
	<u>Activación a 400°C</u>				
	Base	450	98	35	58
	Activación por CCl ₄	400	-	-	-
15	Post-Activación	450	90	63	97
	<u>Activación a 450°C</u>				
	Base	450	94	33	59
	Activación por CCl ₄	450	-	-	-
	Post-Activación	450	50	66	56

20

EJEMPLO 8

25

En este Ejemplo se examinaron varios catalizadores en cuanto a su contenido de cloro después de haber efectuado determinadas operaciones sobre dichos catalizadores. Todos los catalizadores utilizados fueron complejos de fósforo-vanadio-oxígeno, no soportados, que contenían un promotor de metal de zinc con una relación atómica P:V:Zn de 1,15/1/0,2.

30

Se encontró que un catalizador usado, que había estado en corriente durante un período de tiempo para desactivarlo un poco, contenía aproximadamente 0,02 % en peso de Cl. Durante

su vida este catalizador no fué puesto nunca en contacto con agentes de reactivación. Su único uso en proceso fué en la conversión de una alimentación de 1,4 mol-% de butano en aire a un producto de anhídrido maléico.

5 Un segundo catalizador, que había sido activado por contacto con una mezcla de alimentación butano-aire, fué tratado con CCl_4 en una purga con nitrógeno, haciendo pasar aproximadamente 0,1 gramos de CCl_4 a lo largo de un período de 15 segundos, resultando en un WHSV de aproximadamente 1,43 en el lecho
10 de catalizador a una temperatura de aproximadamente 300°C . Tres horas después del tratamiento con CCl_4 se paró la purga de nitrógeno y se enfrió el catalizador. Se encontró que el catalizador contenía 0,02 % en peso de Cl.

15 Un tercer catalizador, desactivado y tratado con CCl_4 , según se ha descrito anteriormente, fué tratado con vapor de agua tal y como se detalla en el Ejemplo 6 anterior durante dos horas. Entonces tuvo lugar una purga con nitrógeno durante tres horas. El catalizador resultante mostró tener 0,01 % en peso de Cl.

20 EJEMPLO 9

La velocidad de adición de CCl_4 parece tener una importancia relativa en la determinación sobre si se efectúa una regeneración con éxito. Se han conseguido regeneraciones con éxito a velocidades de adición de 2×10^{-4} ml CCl_4 /seg. en la
25 alimentación, pasadas sobre aproximadamente 4 g de catalizador. Reactivaciones fallidas han ocurrido sobre 4 g de lecho catalizador con adiciones de CCl_4 a la alimentación y pasada sobre el lecho catalizador a velocidades de 2×10^{-8} y 2×10^{-5} ml CCl_4 /seg. Una velocidad de adición mínima más preferente para lechos
30 de catalizador de 4 g es de 1×10^{-5} ml CCl_4 /seg.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

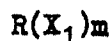
5

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la preparación de productos oxigenados selectos, seleccionados del grupo consistente en alcanos, alquenos, o mezclas de estos o productos aromáticos, del tipo que comprende poner en contacto el material de alimentación y un gas que contiene oxígeno molecular cuando en fase de vapor con un catalizador que comprende un complejo de fósforo-vanadio-oxígeno con aproximadamente entre 0,5 y 5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio, caracterizado porque comprende poner dicho complejo catalizador en contacto, bajo condiciones reactivadoras, con una cantidad efectiva de un agente reactivador seleccionado del grupo consistente en: (A) halógenos moleculares; (B) haluros orgánicos que están en estado de vapor a temperaturas superiores a aproximadamente 250°C a presión atmosférica, representados por la fórmula:



en la que X es haluro seleccionado y n es un entero de 1 a 4, cualquier radical restante siendo hidrógeno; (C) haluros orgánicos que están en estado de vapor a temperaturas superiores a aproximadamente 250°C a presión atmosférica, representados por la fórmula:



en la que R es alcano, alqueno o alquino de estructura recta o ramificada, con por lo menos 2 átomos de carbono, y X₁ es independientemente un haluro primario, secundario o terciario y m es un entero de 1 a aproximadamente 20 consistente con el número de átomos de carbono de la mencionada estructura; y (D) haluros de hidrógeno; o mezclas de estos para, de este modo mejorar la selectividad del catalizador para la producción de los productos oxigenados selectos.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador contiene un promotor de metal seleccionado del grupo consistente en zinc, cobre, bismuto, litio ó mezclas de éstos.

5 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador contiene aproximadamente entre 1 y 1,5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el promotor es zinc y está presente aproximadamente entre 0,01 y 0,3 átomos de zinc por cada átomo de vanadio.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto oxigenado comprende anhídrido maléico.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador contiene un promotor de metal de zinc que tiene aproximadamente entre 0,01 y 0,3 átomos de zinc por cada átomo de vanadio y aproximadamente entre 1 y 1,5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente de reactivación se selecciona del grupo consistente en CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , HCl , Cl_2 , CH_3Cl ó mezclas de éstos.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente de reactivación es CCl_4 .

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de alimentación comprende butano normal, el producto oxigenado seleccionado comprende anhídrido maléico, el catalizador contiene aproximadamente entre 1 y 1,5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio y está presente un promotor de metal de zinc aproximadamente entre 0,01 y 0,3 átomos de zinc por cada átomo de vanadio, y el agente reactivador com-

prende tetracloruro de carbono.

10^o.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R tiene menos de 4 átomos de carbono y es alcano o alqueno y m es un entero de aproximadamente entre 1 y 8,
5 consistente con el número de átomos de carbono de la mencionada estructura, el haluro de hidrógeno es HCl y el producto oxidado seleccionado es anhídrido maléico.


11^o.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador contiene aproximadamente entre
10 1 y 1,5 átomos de fósforo por cada átomo de vanadio y aproximadamente entre 0,01 y 0,3 átomos de promotor de metal de zinc por cada átomo de vanadio.

12^o.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación atómica de fósforo a vanadio es
15 aproximadamente entre 1 y 1,5.

13^o.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las condiciones de reactivación incluyen la adición de agente de reactivación al material de alimentación.

14^o.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las condiciones de reactivación incluyen poner
20 en contacto una corriente gaseosa que contiene el agente de reactivación, en ausencia de oxígeno molecular, con el complejo catalizador.

15^o.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el agente de reactivación se selecciona igualmente entre CF₄, ácido tricloroacético, o mezclas de éstos o
25 con los mencionados anteriormente.



16ª.- Procedimiento para la preparación de productos oxigenados selectos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 37 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

STANDARD OIL COMPANY

[Handwritten signature]

[Handwritten mark]