

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A 1
	⑫	458.922	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		18-5-1977	

PATENTE DE INVENCION

⑤① PRIORIDADES:	⑤② FECHA	⑤③ PAIS
⑤① NUMERO		
687.827	19-5-76	EE.UU.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤④ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

⑤④ TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO MALEICO"

⑦① SOLICITANTE (S)
THE STANDARD OIL COMPANY (File (4931))

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América

⑦② INVENTOR (ES)
Serge R. Dolhyj, Ernest C. Milberger y Sandra R. Evans

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-65.854)

1

FUNDAMENTO DEL INVENTO

5

Existe un gran número de catalizadores conocidos que son eficaces en la oxidación de benceno a anhídrido maleico en un reactor de lecho fijo. El presente invento no es un nuevo catalizador sino un método para adaptar los catalizadores conocidos en un procedimiento mejorado para preparar anhídrido maleico.

10

En la oxidación de benceno a anhídrido maleico, se encuentran problemas muy significativos de generación de calor debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. El presente invento se dirige hacia la solución de este problema por una técnica más económicamente aceptable.

15

El invento no es la naturaleza del material catalítico activo ni la naturaleza del material soporte particular, sino que el invento es la combinación específica de estos dos aspectos del catalizador de tal manera que se obtiene un catalizador que es especialmente deseable para la oxidación de benceno a anhídrido maleico.

20

Son muy conocidas las dificultades de una reacción exotérmica en lecho fijo. El problema básico es que el calor generado no puede disiparse por técnicas de transferencia de calor normales. Por consiguiente, la temperatura de la reacción no puede controlarse. También, se desarrollan "puntos calientes" en la reacción en donde no ocurre una reacción útil. El presente invento está diseñado para aliviar estos problemas por el empleo de catalizadores revestidos que pueden prepararse convenientemente.

25

RESUMEN DEL INVENTO

30

Ahora se ha descubierto en el procedimiento para la preparación de anhídrido maleico por la reacción de ben-

1 ceno con aire, y opcionalmente vapor de agua, en presencia  
de un catalizador de oxidación que es útil para la reacción  
en un reactor de lecho fijo, la mejora que comprende emplear  
un catalizador que consiste en (1) un soporte esencialmente  
5 inerte de al menos aproximadamente 20 micras de diámetro,  
teniendo dicho soporte una superficie exterior, y (2) un re-  
vestimiento que consiste esencialmente en (a) un material  
de óxido catalíticamente activo o (ii) un material de óxido  
catalíticamente activo y un material soporte de óxido sobre  
10 la superficie exterior del soporte inerte que se adhiere  
fuertemente a la superficie exterior del soporte inerte.

La reacción fuertemente exotérmica en la oxida-  
ción de benceno a anhídrido maleico se controla más fácil-  
mente por el procedimiento del presente invento. Estos ca-  
15 talizadores se preparan convenientemente y hacen posible con-  
ducir esta reacción fuertemente exotérmica en un reactor de  
lecho fijo con mayor facilidad.

El aspecto central del invento es el catalizador  
empleado. Los componentes del catalizador no son nuevos y  
20 pueden seleccionarse de una amplia variedad de materiales  
que son conocidos en la técnica. Como se observa, el cata-  
lizador del presente invento contiene dos partes separadas  
-- un soporte esencialmente inerte y un material catalítico  
activo.

25 El soporte esencialmente inerte puede seleccionarse  
de una amplia variedad de materiales disponibles en la  
técnica. Este material soporte es macizo y debe tener un  
diámetro de al menos aproximadamente 20 micras. Los sopor-  
tes preferidos tienen un diámetro de aproximadamente 0,06  
30 cm a aproximadamente 1,8 cm, pero no hay límite en el tama-

1 fio del material soporte.

El material soporte debe ser al menos parcialmente poroso. Por esto se entiende que el material soporte debe ser susceptible a la penetración de líquidos. Los materiales  
5 soportes preferidos son capaces de absorber al menos aproximadamente el 1% en peso de agua basado en el peso del soporte.

En un reactor una de las variables importantes es la caída de presión. El presente invento puede utilizarse  
10 para hacer mínima la caída de presión por el empleo de catalizadores esféricos. Estos catalizadores esféricos pueden prepararse empleando un material soporte esférico y distribuyendo el material catalítico activo uniformemente sobre la superficie exterior del soporte.

15 El soporte inerte puede ser cualquier material que no sea activo en la reacción de oxidación. Ejemplos adecuados de materiales soporte esencialmente inertes incluyen: Alundum, sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio. Especialmente  
20 preferidos entre estos soportes son Alundum, sílice, alúmina y alúmina-sílice.

El segundo componente del catalizador empleado en el presente invento es el material catalíticamente activo. La expresión "material catalítico" significa que los  
25 ingredientes catalíticos activos que contienen opcionalmente un material soporte, tal como sílice, dispersados a través de los ingredientes activos.

Esencialmente puede emplearse cualquier material catalítico en los catalizadores del invento. Aunque la  
30 clase de catalizadores es esencialmente ilimitada, la experien

1 cia ha mostrado que el presente invento es especialmente adap-  
table al empleo de catalizadores que contienen catalizadores  
de óxidos de metales catalíticamente activos o precursores  
de catalizadores que se convierten en catalizadores de óxido.

5 En el presente invento los catalizadores preferi-  
dos contienen en el componente catalítico activo, óxidos de  
metales alcalinos, de metales alcalino-térreos, de V, Cr,  
Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Te, Sn, Sb, Br, Ag, U,  
As, y opcionalmente un óxido de fósforo. Entre estos catali-  
10 zadores preferidos están los que contienen al menos los óxi-  
dos de molibdeno y vanadio. También se prefieren los catali-  
zadores que contienen componentes activos del catalizador  
que incluyen al menos los óxidos de fósforo, estaño, vana-  
dio y molibdeno.

15 Los catalizadores pueden contener esencialmente  
cualquier proporción de soporte y material catalíticamente  
activo. Los límites de esta relación están fijados solamente  
por la capacidad relativa del catalizador y el material so-  
porte a acomodarse uno con otro. Los catalizadores preferi-  
20 dos contienen aproximadamente 10 a aproximadamente 100% en  
peso de material catalíticamente activo basado en el peso  
del soporte.

Un aspecto muy intrigante del presente invento es  
la posibilidad de revestir el catalizador con dos o más ca-  
25 talizadores específicos. Empleando las reacciones propias y  
los catalizadores selectivos, podrían realizarse dos reaccio-  
nes simultánea o alternativamente para aumentar la utilidad  
del reactor.

Ahora que han sido descritos los componentes par-  
30 ticulares del catalizador, puede considerarse la preparación

1 de estos catalizadores. La preparación de estos catalizado-  
res puede realizarse por varias técnicas. El método básico  
para preparar estos catalizadores es humedecer parcialmente  
el material soporte con un líquido. El soporte no puede es-  
5 tar húmedo sobre la superficie exterior de la masa total. De  
be estar seco al tacto. Si el soporte está húmedo, entonces  
el material catalítico activo se aglomerará en agregados se-  
parados cuando se intente revestir el soporte. Estos sopor-  
tes parcialmente húmedos se ponen luego en contacto con un  
10 polvo del material catalíticamente activo y la mezcla se  
agita suavemente hasta que se forma el catalizador.

La agitación suave se realiza más convenientemen-  
te colocando el soporte parcialmente húmedo en un cilindro  
giratorio y añadiendo el material catalítico activo hasta que  
15 nada se absorbe por el soporte. Esto se hace muy económica-  
mente.

El líquido empleado para humedecer el soporte pue  
de incluir líquidos inorgánicos u orgánicos y depende esen-  
cialmente del tipo de material catalíticamente activo emplea  
20 do. El líquido y el material catalíticamente activo deben  
tener un grado relativamente elevado de atracción de uno  
para el otro. Por ejemplo, si se emplea un material catalí-  
ticamente activo hidrófilo, puede emplearse agua para hume-  
decir el soporte. Por otro lado si se emplea un material ca-  
25 talíticamente activo hidrófobo, podría emplearse un disol-  
vente orgánico tal como éter de petróleo. El agua es el lí-  
quido preferido.

Más específicamente, el catalizador del invento  
se prepara (1) poniendo en contacto un soporte esencialmen-  
30 te inerte de al menos aproximadamente 20 micras de diámetro

1 con un exceso de líquido de tal manera que el líquido sea  
absorbido por el soporte para producir un soporte húmedo,  
(2) secando dicho soporte húmedo para producir un soporte  
5 parcialmente húmedo, se define dicho soporte parcialmente  
húmedo como aquel que no tiene apariencia de líquido sobre  
la superficie exterior del soporte, sino que tiene al menos  
algún líquido absorbido sobre el soporte, (3) poniendo en  
contacto el soporte parcialmente húmedo con un polvo que  
consiste esencialmente en (a) un material catalíticamente  
10 activo que tiene un tamaño de partícula menor de aproxima-  
damente 500 micras, o (b) un material de óxido catalítica-  
mente activo que tiene un tamaño de partícula de menos de  
aproximadamente 500 micras y un material soporte de óxido,  
y agitando suavemente la mezcla del soporte parcialmente  
15 húmedo y el material de óxido catalíticamente activo para  
producir un soporte inerte que tiene un revestimiento fuer-  
temente adherente de (i) material de óxido catalíticamente  
activo o (ii) un material de óxido catalíticamente activo  
y un material soporte de óxido.

20 Alternativamente, el catalizador puede prepararse  
poniendo en contacto un soporte esencialmente inerte de al  
menos 20 micras de diámetro o una cantidad medida de líqui-  
do para producir un soporte parcialmente húmedo que es uno  
que no tiene la apariencia de líquido sobre la superficie  
25 exterior del soporte, sino que tiene al menos algún líquido  
absorbido sobre el soporte, (1) poner en contacto dicho so-  
porte parcialmente húmedo con un polvo de (a) un material de  
óxido catalíticamente activo o (b) un material de óxido ca-  
talíticamente activo y un material soporte de óxido que tie-  
30 ne un tamaño de partícula menor de aproximadamente 500 micras,

1 y (2) agitar suavemente la mezcla del soporte parcialmente  
húmedo y (a) material de óxido catalíticamente activo o (b)  
material de óxido catalíticamente activo y un material sopor-  
te de óxido para producir un soporte inerte que tiene un re-  
5 vestimiento fuertemente adherente de dicho material.

Después que han sido completadas las etapas ante-  
riores en la preparación del catalizador, pueden emplearse  
otras etapas de secado y activación para producir los cata-  
lizadores deseados. Estas etapas son conocidas en la técnica  
10 y no se alteran significativamente por el presente invento.

El presente invento emplea un catalizador que com-  
bine el material catalíticamente activo y el material sopor-  
te inerte de forma que proporcione un catalizador especial-  
mente eficaz para la reacción fuertemente exotérmica que  
15 ocurre en la oxidación de benceno a anhídrido maleico.

Los catalizadores preparados por el procedimiento  
del invento consisten en el soporte inerte y un revestimien-  
to fuertemente adherente de los ingredientes catalíticos ac-  
tivos sobre la superficie exterior del soporte. Los ingre-  
20 dientes catalíticos se mantienen sobre la superficie del  
soporte, y no hay esencialmente impregnación de los ingre-  
dientes activos en el soporte inerte. Por lo tanto, los ca-  
talizadores del invento se contrastan agudamente con aque-  
llas técnicas de catalizadores que impregnan un soporte iner-  
te con un catalizador activo poniendo en contacto el sopor-  
te con un líquido o suspensión de ingredientes activos.

Los catalizadores revestidos del presente invento  
se emplean en la oxidación de benceno a anhídrido maleico.  
La oxidación es una reacción conocida, y las condiciones de  
30 reacción, las relaciones de alimentación y diseño del siste-

1 ma de reacción no se cambia materialmente de los de la técnica anterior. Ampliamente, la relación del oxígeno molecular al benceno debería ser tan baja como aproximadamente 4 moles por mol de benceno, pero no hay límite superior teórico. Normalmente, el oxígeno molecular se añade en forma de  
5 aire, y la relación aire/benceno varía generalmente de aproximadamente 40 a 130 o más.

#### REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplo comparativo A y Ejemplo 1 - Preparación de anhídrido maleico empleando catalizadores revestidos del invento comparados con la preparación de la técnica anterior.  
10

El material catalítico activo que tiene la fórmula 30% de  $V_2MoO_x \cdot MoO_{0,02}$  + 70% de Alundum se preparó poniendo en suspensión 33,20 g de pentóxido de vanadio y 26,27 g de trióxido de molibdeno en aproximadamente 500 cc de agua destilada. A esta suspensión agitada se añadieron 17,51 g de  
15 molibdeno en polvo. La suspensión se calentó con agitación y se llevó a reflujo durante 2 horas, durante las cuales el color cambio a un negro azulado oscuro. El catalizador se evaporó hasta una pasta y se secó en una estufa durante una  
20 noche a una temperatura de 110°C y se activó durante 2 horas a 427°C en un horno de mufla.

En el Ejemplo 1, el polvo negro obtenido se aplicó como revestimiento sobre un soporte de Alundum (tamaño 10-30 mallas) por el procedimiento siguiente: 30 gramos de  
25 Alundum 5223 SA de Norton se humedecieron con 2,4 gramos de agua destilada por rodadura en un recipiente de vidrio. El material se hizo fluir libremente y se secó exteriormente. A este material, en un recipiente giratorio, se añadieron 12,86 gramos de polvo negro seco en varias adiciones incrementales. El polvo se extendió como revestimiento uniforme-  
30

1 mente sobre la superficie del Alundum.

En el Ejemplo comparativo A, se depositó el conjunto idéntico de materiales activos sobre partículas de Alundum 5223 de Norton SA por impregnación a un nivel activo del 30% por evaporación de suspensión activa en presencia de Alundum.

Los catalizadores impregnados y revestidos se ensayaron en reacciones paralelas produciendo anhídrido maleico a partir de benceno en un reactor de lecho fijo de 40 cc empleando partículas de catalizador esféricas de 0,32 cm de tamaño semicomercial. El reactor tenía un diámetro exterior de 1,91 cm con un espesor de pared de 0,25 cm. El benceno se alimentó en este reactor empleando una minibomba Milton Roy (modelo 16/160 ml) en la relación benceno/aire de 1/60 en un tiempo de contacto de aproximadamente 1 segundo.

La exotermia se registró para cada una de las reacciones registrando la temperatura de baño y registrando la temperatura en el centro del reactor empleando un pozo de termopar.

20 Los resultados se establecen en los términos siguientes:

Rendimiento de paso único =  $\frac{\text{Moles de anhídrido maleico formados} \times 100}{\text{Moles de benceno alimentados}}$

25 Conversión total =  $\frac{\text{Moles de benceno reaccionados} \times 100}{\text{Moles de benceno alimentados}}$

Selectividad =  $\frac{\text{Rendimiento de paso único} \times 100}{\text{Conversión total}}$

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla I.

30

TABLA I

Preparación de anhídrido maleico empleando el catalizador revestido 30% de  $V_2MoO_x \cdot MoO_3$  + 70% de Alundum comparado con la preparación de la técnica anterior

Ejemplo	Forma de catalizador	Temperatura °C			Resultados, %	
		Baño	Pozo de termo- par	Exoter- mia	Rendimien- to de un solo paso	Selecti- vidad
Comp. A	Impregnado	425	449	24	23,0	38,2
1	Revestido	425	437	12	31,2	46,4

Por lo tanto, puede verse de los experimentos paralelos anteriores que el catalizador revestido mostraba exotermia apreciablemente baja, mejor selectividad, y conversión por pasos mayor a anhídrido maleico.

Ejemplos 2 y 3 - Efecto del revestimiento del catalizador y vapor del procedimiento.

Una parte del catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 se hizo reaccionar en ausencia de vapor en un reactor de lecho fijo de 20 cc que tenía un tubo de acero inoxidable de 1,27 cm diámetro exterior. Se bombeó benceno empleando una bomba de tubo Sage (Modelo 375A) evaporado en un compartimiento calentado (aproximadamente 200°C) por paso a través de un tubo capilar de diámetro interior de 0,05 cm en una relación benceno/aire de 1/60 en un tiempo de contacto de aproximadamente 1 segundo.

Subsiguientemente, el catalizador preparado en el Ejemplo 1 se hizo reaccionar en presencia de vapor en la relación benceno/aire/agua de 1/60/40 en un tiempo de contacto de 0,6 segundos. Los resultados experimentales aparecen en la Tabla II.

TABLA II

Efecto del revestimiento del catalizador y vapor del procedimiento.

Ejem- plo	Temperatura °C			Relación			Resultados, %	
	Baño	Pozo	Exo- termia	Benceno	Aire	H <sub>2</sub> O	Anhídrido maleico	Selectivi- dad
2	478	487	9	1	60	0	35,6	39,9
3	476	487	11	1	60	40	41,0	47,0

De la misma forma que se ha descrito en los Ejemplos anteriores, pueden emplearse otras relaciones de los reaccionantes; por ejemplo, benceno, aire y vapor en una relación de 1/14/55 podrían ser alimentados sobre un catalizador a temperaturas de 385 a 450°C o 1/10/90 a temperaturas de 470 a 510°C obteniendo rendimientos deseables de anhídrido maleico.

También de la misma forma como se ha mostrado para los catalizadores anteriores, pueden emplearse otros catalizadores, tales como 30% de  $V_2MoSn_{0,1}O_{0,02} \cdot MoO_3$  + 70% de Alundum, ó 10% de  $(10V_2MoO_8 \cdot MoO_3 + 90 TiO_2)$  + 90% de Alundum.

La temperatura de reacción puede variar ampliamente pero generalmente está dentro del intervalo de aproximadamente 200° a aproximadamente 600°C, prefiriéndose las temperaturas de aproximadamente 300° a 500°C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica, superatmosférica o subatmosférica. Los catalizadores del invento son más adecuados para la operación en lecho fijo, pero empleando partículas de soporte pequeñas, también es posible realizar la reacción en un reactor de lecho fluido.

1 Los catalizadores del invento producen especial-  
mente rendimientos deseables de anhídrido maleico y subpro-  
ductos útiles. Anteriormente, la exotermia creada en el reac-  
tor originaba pérdidas de control, pero ahora con los cata-  
5 lizadores del invento, se mantiene fácilmente una tempera-  
tura uniforme sin empleo de diluyentes especiales o bajas  
cantidades de alimentación de reaccionantes.

10

#### REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan 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:

20 1ª.- Procedimiento mejorado para la preparación de  
anhídrido maleico por la reacción de benceno con aire, y  
opcionalmente vapor, en presencia de un catalizador de oxi-  
dación que es útil para la reacción en un reactor de lecho  
fijo, comprendiendo dicha mejora emplear un catalizador que  
consiste en (a) un soporte esencialmente inerte de al menos  
25 aproximadamente 20 micras de diámetro, teniendo dicho sopor-  
te una superficie exterior; y (b) un revestimiento que con-  
siste esencialmente en (i) un material de óxido catalítica-  
mente activo o (ii) un material de óxido catalíticamente ac-  
tivo y un material soporte de óxido sobre la superficie ex-  
30 terior del soporte inerte que se adhiere fuertemente a la su

1      perficie exterior del soporte inerte.

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el revestimiento es aproximadamente 10  
a aproximadamente 100% en peso del soporte inerte.

5      3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el soporte inerte se selecciona del gru-  
po que consiste en sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo  
de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.

10     4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el material de óxido catalíticamente  
activo es óxido de metal.

15     5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el material de óxido catalíticamente ac-  
tivo se selecciona de óxidos de metales alcalinos, metales  
alcalino-térreos, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In,  
Tn, Sn, Sb, Bi, Ag, y As y opcionalmente un óxido de fósfo-  
ro.

20     6ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el material de óxido catalíticamente  
activo contiene al menos los óxidos de V y Mo.

7ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el material de óxido catalítico activo  
contiene al menos los óxidos de Mo, V, Sn y P.

25     8ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 1ª, en el que la reacción se realiza en presencia de  
vapor.

9ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 1ª, en el que el soporte inerte es esencialmente es-  
férico.

30     10ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-

1 cación 1ª, en el que el soporte inerte es al menos parcial-  
mente poroso:

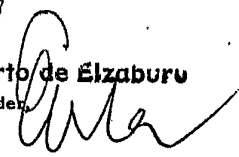
11ª.- Procedimiento mejorado para la preparación  
de anhídrido maleico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de QUINCE hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 14 JUN 1977

10 P.A. Alberto de Elizaburu  
Por Poder



15

20

25

30

VAL.-