

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A I
	21 459.000	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	20-5-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
6466/76	21-5-76	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J23/22, 23/92	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR ACTIVADO PARA REACCIONES DE OXIDACION"

71 SOLICITANTE (S)
LONZA S.A. (L.P. 1183)

LUGAR DEL SOLICITANTE
Gampel/Vallese (Dirección: Basilea), Suiza

72 INVENTOR (ES)
Dr. Giancarlo Stefani y Dr. Pietro Fontana

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P-65.936)

1 La invención se refiere a un catalizador activado
para reacciones de oxidación, a base de óxidos mixtos de va-
nadio y fósforo.

5 Son conocidos catalizadores de oxidación a base de
óxidos mixtos de vanadio y fósforo, en los cuales pueden es-
tar contenidos, entre otros además otros óxidos de otros ele-
mentos como TiO_2 . (DOS 2 256 909, DOS 2 328 755). Tales ca-
talizadores son utilizables especialmente para la oxidación
selectiva de butano a anhídrido de ácido maleico (patente
10 de Estados Unidos 3 293 268).

De acuerdo con la DOS 2 256 909, el catalizador se
lleva, mediante una complicada activación escalonada en di-
versos gases y mezclas de gases, tal como, por ejemplo me-
diante hidrocarburos oxigenados, hasta una valencia media del
15 vanadio de, preferentemente, + 4,1 a + 4,5. El valor óptimo
y la valencia de un catalizador activado de este modo, es de
+ 4,2. Así, en la Tabla IV de la memoria de patente inglesa
1 416 099, correspondiente a la DOS 2 256 909, se indica que
los rendimientos descienden fuertemente con un catalizador
cuya valencia media del vanadio es de + 3,9 y con un grado
20 de conversión de 39%, los rendimientos son solamente de 23%
en peso.

También se sabe que estos catalizadores se desac-
tivan rápidamente. Para la reactivación se tratan dichos ca-
25 talizadores con agentes reductores, tales como H_2 , CO , CH_4 ,
 H_2S , a temperaturas de aproximadamente $500^\circ C$. De este modo,
se consigue que quede compensada la desactivación producida
por la oxidación excesiva del vanadio, que hace disminuir
la actividad del catalizador. Mediante este tratamiento re-
ductor, se ajusta la valencia media del vanadio a + 4,2 has-
30

1 ta + 4,6 (DOS 2 353 136).

Tales catalizadores, aún cuando sean reactivados, consiguen en la oxidación de butano a anhídrido de ácido maleico, rendimientos de como máximo aproximadamente 75% en peso (DOS 2 353 136).

5 Se puede conseguir rendimientos más altos mediante catalizadores activados de acuerdo con la invención.

Estos se caracterizan porque el vanadio está presente con una valencia media inferior a + 3,9. Preferentemente, la valencia media está entre + 3,5 y + 3,85.

10 Además de óxidos de fósforo y de vanadio, preferentemente en la proporción atómica de fósforo a vanadio de 1,05 a 1,10 por 1, pueden estar contenidos además otros óxidos de otros elementos, tales como titanio, bismuto, cadmio, molibdeno, antimonio, zirconio, hafnio, en el catalizador de óxidos mixtos.

15 El catalizador de óxidos mixtos activado, de acuerdo con la invención, se prepara, por ejemplo, reuniendo los componentes individuales del catalizador en forma de soluciones, por ejemplo de soluciones de ácido clorhídrico, precipitando o concentrando por evaporación hasta sequedad, y calcinando y, finalmente, sometiendo al catalizador a un tratamiento térmico con un hidrocarburo gaseoso de 2 a 6 átomos de carbono, en ausencia de oxígeno molecular.

20 En tal caso, las masas de catalizador pueden ser utilizadas como tales o aplicadas sobre materiales de soporte. Ventajosamente, los catalizadores se llevan a una forma conveniente, por ejemplo, a la forma de bolas y tabletas prensadas, cilindros prensados y, finalmente, se someten a un tratamiento térmico con hidrocarburos gaseosos de 2 a 6 átomos de carbono.

30

1 El tratamiento térmico con hidrocarburos gaseosos se realiza convenientemente a temperaturas de 300 a 500°C, preferentemente a 350 - 480°C.

5 Como hidrocarburos gaseosos de 2 a 6 átomos de carbono han de entenderse, preferentemente, los que representan una fase previa o precursora del anhídrido de ácido maleico, tales como butano, buteno, butadieno y sus mezclas. Convenientemente, se emplea una mezcla de butano y gas inerte.

10 Como gas inerte en el sentido de la presente invención han de entenderse los gases o mezclas de gases, que están exentos de oxígeno (por lo tanto que no son oxidantes) y que, por ello, no participan en ninguna clase de reacción oxidante con la masa de catalizador. Tales gases son, por ejemplo, CO₂ y, preferentemente, N₂. Es ventajoso emplear una mezcla de butano y nitrógeno, que contenga por lo menos 5% de butano en el nitrógeno.

15 No obstante, el catalizador de óxidos mixtos activado, de acuerdo con la invención, puede también prepararse sometiendo a catalizadores ya desactivados, en los cuales el vanadio está presente con una valencia media de + 3,9 hasta más de + 4, al tratamiento térmico con butano exento de oxígeno.

20 Mediante el tratamiento térmico con butano de acuerdo con la invención, ya a temperaturas de 300 a 400°C una parte del vanadio se convierte en vanadio con una valencia de + 3. En el caso de un tratamiento térmico preferente de 400 a 450°C, la proporción de V₂O₃ asciende ya a aproximadamente 40 a 60%, con relación al óxido de vanadio mencionado.

25

30

1 Según el procedimiento de la invención, puede pre-
pararse por lo tanto el deseado catalizador mixto activado,
ya a temperaturas que corresponden aproximadamente a las
temperaturas de la oxidación del butano para formar anhídri-
5 do de ácido maleico. Esto, bien sea por activación de un óxi-
do mixto de reciente preparación, bien sea por reactivación
de un catalizador que ha estado ya en uso. Esto significa
un considerable avance técnico en el modo de proceder, por-
que, de este modo, la activación o la reactivación pueden
10 realizarse directamente en el reactor de oxidación que pasa
a emplearse para la preparación del anhídrido de ácido ma-
leico. Un catalizador ya utilizado una vez, puede transfor-
marse con sencillez, mediante modificación correspondiente
del suministro de gas, interrupción del suministro de gas
15 oxidante, y suministro de butano/nitrógeno, nuevamente en
el catalizador activado de acuerdo con la invención, con el
vanadio en un estado de valencia inferior a + 3,9.

Esto está en contraposición con el estado conoci-
do de la técnica (DOS 2 353 136), según el cual el método de
20 reactivación está basado en el empleo de H_2 , CO , CH_4 , H_2S ,
y son necesarias temperaturas de aproximadamente $500^\circ C$, pa-
ra conseguir una reactivación eficaz. Este procedimiento no
es realizable, por lo tanto, en el reactor, en el cual se
realiza la reacción de oxidación, teniendo en cuenta la in-
25 suficiente estabilidad del material de construcción del mis-
mo. Por ello, el catalizador desactivado debe ser trasladado
a un horno para el tratamiento (reactivación).

Los catalizadores activados de la invención sirven
especialmente para la preparación por oxidación de anhídrido
30 de ácido maleico, a partir de hidrocarburos C_4 de cadena rec-

1 ta. Estos son butano, buteno y butadieno. Preferentemente, pasará a emplearse n-butano.

Las temperaturas de reacción son, convenientemente, de 350 a 450°C.

5 En la figura 1, se compara el tratamiento de un catalizador con n-butano (n-B) (50% en N₂) y H₂ (50% en N₂), durante 24 horas. Se ve claramente que, en el caso de hidrógeno, el mismo grado de reducción aparece sólo a temperaturas mucho más altas. Con una valencia v media del vanadio de +3,6 a +3,7, son suficientes, para el n-butano, temperaturas de 380 a 390°C, mientras que para el H₂, son necesarias ya temperaturas de 480 a 510°C.

Ejemplo 1

15 Se pusieron en suspensión 1000 g de V₂O₅ en 8000 g de HCl al 37%. La suspensión se calentó cuidadosamente, con agitación, a 100°C y se hirvió a reflujo durante 2 horas.

20 Luego, se añadieron lentamente 70 g de ácido oxálico anhidro, disueltos en 700 ml de agua y, finalmente, 1370 g de H₃PO₄ al 85%. Se concentró hasta un volumen de aproximadamente 2.000 ml, y se añadieron 2.000 ml de agua a la solución viscosa así obtenida. De este modo, se obtuvo un precipitado cristalino de color azul claro, el cual se separó por filtración y se lavó con agua. Las aguas madres se tomaron y guardaron para una nueva carga. La proporción atómica P/V en el residuo de filtración ascendió a 1,08 - 1. Este material sólido se secó a 100°C, se empastó en agua con Natrosol (hidroxietilcelulosa), se moldeó a la forma de cilindros y se calentó durante 6 horas a 450°C en presencia de nitrógeno, para la calcinación.

30 Una parte del catalizador se activó mediante un

1 tratamiento durante doce horas a 400°C, con una mezcla de
butano/nitrógeno (50% en volumen de butano); una segunda par
te se trató con la misma mezcla gaseosa, durante 12 horas a
480°C.; una tercera parte se trató durante 12 horas a 400°C.
5 con hidrógeno y nitrógeno (50% en volumen de hidrógeno); y
una cuarta parte se trató con la misma mezcla de hidrógeno/
nitrógeno, durante 24 horas a 500°C. Finalmente, una quinta
parte, después de calcinación en presencia de nitrógeno, no
se sometió a ningún tratamiento activador.

10 Para cada muestra se comprobó la valencia media
del vanadio (véase Tabla).

Ejemplo 2

Se preparó una carga de óxidos mixtos V-P-O, como
en el Ejemplo 1, siendo la proporción de P/V igualmente de
15 1,08 a 1. Nuevamente, se secó a 100°C.

Después, se preparó una solución acuosa de $TiCl_4$
y se la mezcló con amoníaco acuoso, agitando, hasta que se
alcanzó un pH de 10. El precipitado resultante de este modo
se separó por filtración y se lavó con agua. El residuo de
20 filtración obtenido, la llamada pasta de TiO_2 , consistía
aproximadamente en 20% de TiO_2 y 80% de agua. Se mezclaron
1000 g del complejo V-P-O seco, arriba descrito, con 150 g
de pasta de TiO_2 (correspondientes a 30 g de TiO_2), se em-
pastó con Natrosol (solución acuosa) y se moldeó a la forma
25 de cilindros. Los cilindros se secaron al aire a 100°C y,
seguidamente, se calcinaron al aire durante 6 horas a 450°C.
Seguidamente, se activó haciendo pasar sobre aquellos una
mezcla de butano/nitrógeno, durante 15 horas, a 450°C. El
vanadio se presentó con una valencia media de + 3,4.

Ejemplo 3

Un catalizador de acuerdo con el Ejemplo 2, se dividió, después de desactivación, con lo que la valencia media del vanadio subió hasta $\geq + 4$. Una parte se activó haciendo pasar sobre ella durante 15 horas una mezcla 50/50 de butano/nitrógeno, a temperaturas de 350°C, y la otra se activó de nuevo a 450°C. El vanadio se encontraba, después de ello, con una valencia de +3,9 ó +3,4.

Ejemplos 4 a 11

Los catalizadores de los Ejemplos 1 a 3 se sometieron a un estudio de su comportamiento en la oxidación catalítica de diversos hidrocarburos C₄, especialmente de n-butano con aire. En los ejemplos se variaron además los tiempos de contacto.

Como reactor sirvió un tubo de acero de 25 mm de diámetro y aproximadamente 5 m de longitud, que contenía, en cada caso, por lo menos 1 kg de carga de catalizador. Como agentes de transmisión de calor se utilizaron masas fundidas de sales. Los resultados se recopilan en la siguiente tabla. Las temperaturas indicadas en ella se refieren a la masa fundida de sales y corresponden a las temperaturas con las cuales se obtuvo el mayor rendimiento de anhídrido de ácido maleico (con relación al hidrocarburo C₄ empleado).

TABLA 1

Ejem- plos Nº	Catali- zador	Activación			Oxidación			
		Agente re- ductor (**)	Tempera- tura de reducción °C	Duración de la re- ducción horas	Valencia media del vanadio	Tempera- tura del baño de sales °C	Grado de conver- sión de butano %	Rendimiento de anhídrido de ácido maleico (con relación a la carga de butano) g-%
4	1	Butano	400	12	3,5	380	75	82
5	1	Butano	480	12	3,3	370	76	92
6	1	Hidrógeno	400	12	3,9	395	75	69
7	1	Hidrógeno	500	12	3,7	385	77	74
8	2	Butano	450	15	3,4	375	75	93
9	3	Butano	350	15	3,9	390	73	72
10	3	Butano	450	15	3,4	372	74	91
11*	1	Sin tratamiento previo			4,0	395	77	70

(*) Ejemplo de comparación

(**) Mezcla de agente de reducción/nitrógeno 50/50

1

- 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.- Procedimiento para la preparación de un catalizador activado para reacciones de oxidación, a base de óxidos mixtos de vanadio y de fósforo, caracterizado porque el óxido mixto, en el que el vanadio está presente con una valencia media de +3,9 superior a +4, se activa a temperaturas de 300 a 500°C, haciendo pasar sobre él un componente de hidrocarburo gaseoso de 2 a 6 átomos de carbono, con exclusión de oxígeno molecular.

15

20

2ª.- Procedimiento para la preparación de un catalizador activado según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el óxido mixto, en el que el vanadio está presente con una valencia media de desde +3,9 hasta superior a + 4, se activa a temperaturas de 350 a 480°C, haciendo pasar n-butano sobre la mezcla propiamente dicha.

25

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque para la activación se utiliza una mezcla de butano y gas inerte.

30

08097

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, caracterizado porque se emplea una mezcla de butano y nitrógeno, con una proporción de por lo menos 5% de butano.

1 5a.- Procedimiento para la preparación de un catalizador activado para reacciones de oxidación.

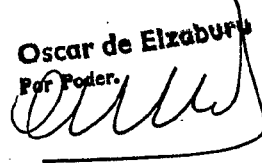
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

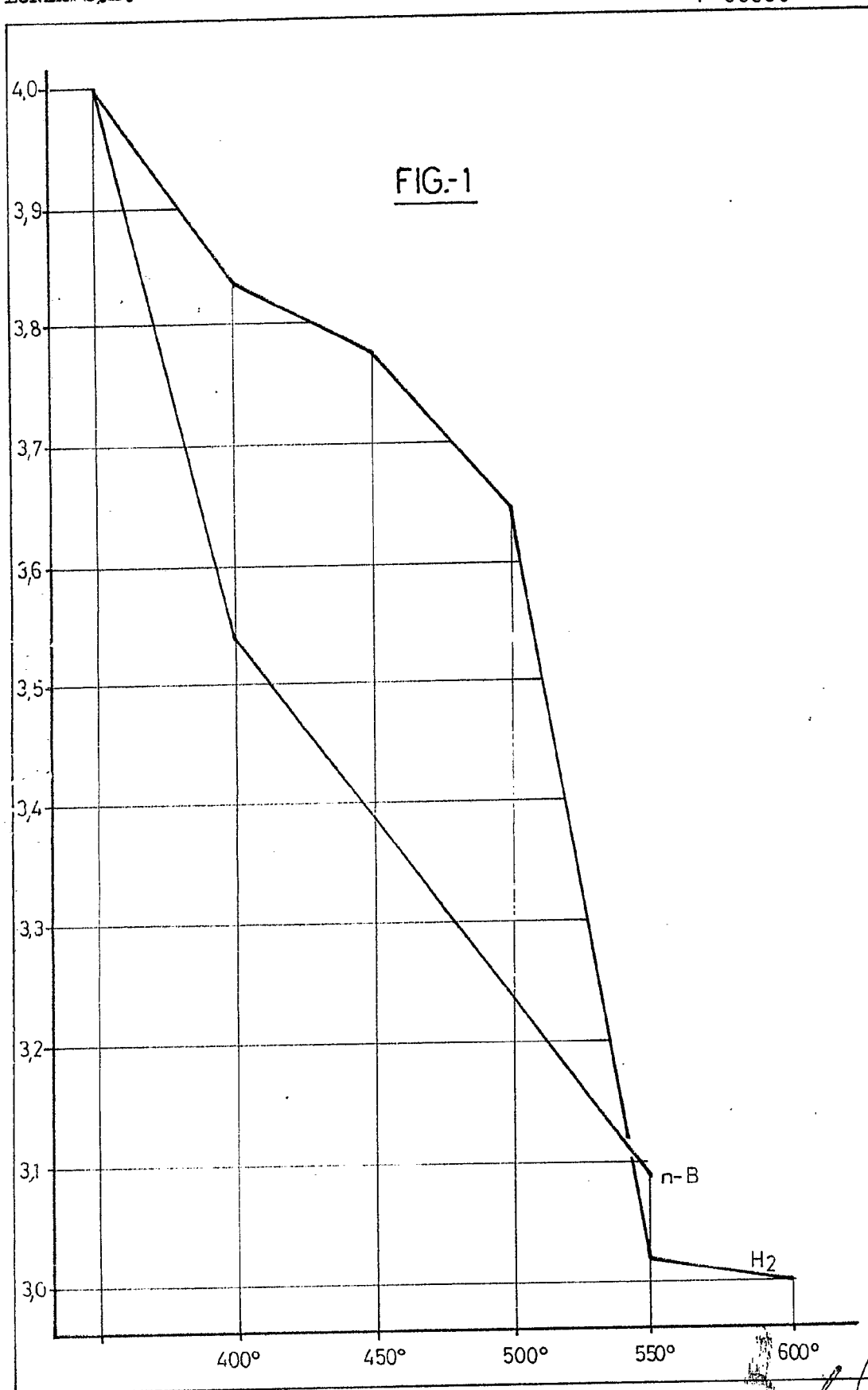
5 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15.SEI.1977

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.





Oscar de Elzaburn
Por Poder.