

ESPAÑA

Concedido el Registro de <sup>(1)</sup> ~~Patentes~~ <sup>(2)</sup>  
con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

|                       |               |         |
|-----------------------|---------------|---------|
| NUMERO                | <b>463302</b> | (10) A1 |
| FECHA DE PRESENTACION | 19.10.77      |         |

PATENTE DE INVENCION

| (30) PRIORIDADES: | (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
|-------------------|-------------|------------|-----------|
|                   | 733.739     | 19.10.76   | EE.UU.    |
|                   | 733.740     | 19.10.76   | "         |
|                   | 734.704     | 21.10.76   | "         |
|                   | 734.705     | 21.10.76   | "         |

|                          |  |  |
|--------------------------|--|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL<br>e07D | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|--------------------------|--|--|

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

(71) SOLICITANTE (S)  
THE STANDARD OIL COMPANY (4961-65)

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

(72) INVENTOR (ES)  
Noel Jerome Bremer, James Ferguson White y Ernest Carl Milberger

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. FERNANDÓ DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.970)

1

FUNDAMENTO DEL INVENTO

La patente belga Nº 828.074 enseña el empleo de un catalizador que contiene fósforo, molibdeno, bismuto, cobre, al menos uno de Fe, Ni, Co y K, y opcionalmente Li, Na, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, o Ba en la preparación de anhídrido maleico a partir de buteno-1, buteno-2, butadieno, pentano, pentadieno, ciclopentadieno y benceno. El ejemplo comparativo 4, en las páginas 20 y 21 de esta patente pone como ejemplo que el empleo de un catalizador que tiene la fórmula  $P_{1,00}Mo_{12}Bi_{0,36}Cu_{0,54}O_{39,6}$  en la oxidación de buteno-1 dió un rendimiento del 27,9% de anhídrido maleico, basado en la cantidad de buteno-1 alimentado.

10

La patente francesa Nº 1.601.955 enseña el empleo de un catalizador que tiene la composición  $AO_3-B_2O_5-N_2O_5-N_xO-R_2O$  en el que A es Cr, Mo, W o U; B es V o Nb; M es P, As, Sb o Bi, N es Cu, Ag, Fe, Co o Ni; R es Li, Na, K, Cs o Rb. La composición preferida es 15-55% de A atómico, 30-70% B, 0-15% M, 0,1-20% N, y 0-15% R.

15

El presente invento es un resultado de una búsqueda de catalizadores más eficaces para empleo en la oxidación de n-butano, n-butenos y 1,3-butadieno.

20

Los catalizadores empleados en el presente invento son inesperadamente ventajosos en la producción de anhídrido maleico a partir de n-butano, n-butenos y 1,3-butadieno. Rendimientos especialmente deseables se obtienen a partir de 1,3-butadieno o n-butenos empleando catalizadores del invento

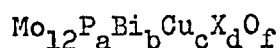
25

RESUMEN DEL INVENTO

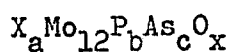
30

Se ha descubierto ahora de acuerdo con el presente invento en el procedimiento para la producción de

1 anhídrido maleico por la oxidación de n-butano, n-butenos,  
 1,3-butadieno o sus mezclas, con oxígeno molecular en fa-  
 se vapor a una temperatura de reacción de aproximadamente  
 250°C a aproximadamente 600°C en presencia de catalizador,  
 5 y opcionalmente en presencia de vapor, la mejora que com-  
 prende emplear como catalizador un catalizador descrito  
 por la fórmula I:

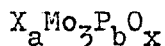


10 en la que X es un halógeno seleccionado del grupo que con-  
 siste en cloro, bromo o yodo; y  
 en el que a, b y c son números desde 0,001 hasta 10;  
 d es desde 0,001 hasta 5;  
 f es un número positivo de oxígenos requeridos  
 para satisfacer los estados de valencia de los  
 15 otros elementos presentes; o  
 empleando como catalizador un catalizador descrito por la  
 fórmula II:



20 en la que X es al menos un elemento seleccionado del gru-  
 po que consiste en Sn, metal de las tierras ra-  
 ras, Zr, Rh, Mn, Re, Ru, Cu, Pb, Zn, Ti, Cr, Nb,  
 Al, Ga, y un metal de las tierras raras; y  
 en el que a es un número positivo menor que aproximadamen-  
 te 20;  
 25 b y c son números desde 0,001 hasta 10;  
 x es el número de oxígenos requeridos por los  
 estados de valencia de los otros elementos pre-  
 sentes; o  
 empleando como catalizador un catalizador descrito por la  
 30 fórmula III:

1



en la que X es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en As, Rb, Pd, Cd, Cs, Tn y In; y

5

en la que a es un número positivo menor que aproximadamente 10;

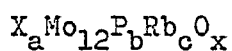
b es un número positivo menor que aproximadamente 3;

x es el número de oxígenos requeridos para satisfacer los estados de valencia de los otros

10

elementos presentes; o

emplear como catalizador un catalizador descrito por la fórmula IV:



15

en la que X es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sn, un elemento de las tierras raras, Ni, Zr, Ba, Fe, Rh, Mn, Re, Ru, Co, y Cu; y

en la que a es un número positivo menor de aproximadamente 20;

20

b y c son números desde 0,001 hasta 10;

x es el número de oxígenos requeridos por los estados de valencia de los otros elementos presentes.

25

Se obtienen rendimientos y selectividades especialmente altos de anhídrido maleico a partir de hidrocarburos de 4 átomos de carbono en una forma eficaz, conveniente y económica a una temperatura relativamente baja.

La exotermia de la reacción es baja, con lo cual se permite un control fácil de la reacción.

30

El aspecto más significativo del presente inven-

1 to es el catalizador empleado. El catalizador puede ser cualquiera de los catalizadores descritos por las fórmulas I a IV. Los catalizadores del invento tienen limitaciones preferidas en su composición.

5 Cuando se emplean catalizadores de la fórmula I, son catalizadores preferidos aquellos en los que a, b, y c son números desde 0,01 hasta 5 y d es desde 0,001 hasta 1,0. También son catalizadores preferidos aquellos en -- los que a es 0,5 a 1,5, catalizadores en los que b es 0,1 a 1,0, catalizadores en los que c es 0,1 a 1,0 y catali-  
10 zadores en los que d es 0,01 a 0,5. Se describen catalizadores de interés particular en los que d es 0,005 a 0,1. Son especialmente preferidos aquellos catalizadores en -- los que X es cloro.

15 Cuando se emplean catalizadores de fórmula II, se describen catalizadores preferidos cuando a es un número positivo menor que aproximadamente 12. Catalizadores en los que b es 0,01 a 5, y catalizadores en los que c es 0,01 a 5. Se obtienen resultados muy deseables en los que b es 0,5 a 1,5 y c es 0,1 a 1,0. Se describen ca-  
20 talizadores preferidos en los que cada elemento descrito por X se incorpora separadamente en el catalizador. Se describen catalizadores especialmente preferidos en los que X es cobre en combinación con al menos uno de los ele  
25 mentos restantes también descritos por X.

30 Cuando se emplean catalizadores de fórmula III, se describen catalizadores preferidos en los que a es un número positivo menor que aproximadamente 7, y catalizadores en los que b es un número positivo menor que aproximadamente 2. Se obtienen resultados muy deseables en los --

1 que a es 0,01 a 3 y b es 0,01 a 1,0. Se describen catali-  
zadores de especial interés en los que X es al menos un  
elemento seleccionado del grupo que consiste en rubidio,  
cesio, talio e indio. Se obtienen resultados excelentes  
5 en los que cada elemento descrito por X en la fórmula ca-  
talítica se incorpora separadamente en el catalizador.

10 Cuando se emplean catalizadores de fórmula IV,  
se describen catalizadores preferidos en los que a es un  
número positivo menor de aproximadamente 12; catalizado-  
res en los que b es 0,01 a 5; y catalizadores en los que  
c es 0,01 a 5. Se describen catalizadores especialmente  
preferidos en los que b es 0,5 a 1,5 y c es 0,1 a 1,0. --  
Se describen catalizadores muy deseables en los que X es  
al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste  
15 en Ni, Cu, Sn y un elemento de las tierras raras.

Los métodos para preparar los catalizadores del  
presente invento pueden variar ampliamente. Son conoci-  
dos por los expertos en la técnica un gran número de téc-  
nicas. Pueden emplearse con éxito métodos de preparacio-  
20 nes de catalizador tales como coprecipitación, secado por  
evaporación o mezclado de óxido, seguido por calcinación  
de los catalizadores resultantes.

El procedimiento preferido para preparar cata-  
lizadores de fórmulas I a IV implica preparar los catali-  
zadores en una suspensión o solución acuosa de compuestos  
25 que contienen molibdeno y fósforo, añadir los componentes  
restantes; y evaporar esta mezcla acuosa. Sin embargo,  
cuando se preparan catalizadores de fórmula II, el proce-  
dimiento preferido implica preparar los catalizadores en  
30 una suspensión o solución acuosa de los compuestos que --

1 contienen molibdeno, arsénico y/o fósforo y añadir luego  
los compuestos restantes. Los compuestos de molibdeno --  
adecuados que pueden emplearse en la preparación de los  
catalizadores descritos por las fórmulas I a IV incluyen  
5 trióxido de molibdeno, ácido fosfomolibdico, ácido molíbdico y heptamolibdato de amonio. Se obtienen resultados  
excelentes empleando catalizadores del invento en los que  
al menos parte del molibdeno empleado en la preparación  
de los catalizadores se suministra en forma de trióxido  
10 de molibdeno. Los compuestos de fósforo adecuados que --  
pueden emplearse en la preparación de los catalizadores  
incluyen ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido  
trifosfórico, haluros de fósforo y oxihaluros. Los compo-  
nentes restantes de los catalizadores pueden añadirse co-  
15 mo óxido, acetato, formiato, sulfato, nitrato, carbonato,  
haluro y oxihaluro.

Es importante observar que cuando se preparan  
catalizadores de fórmula I, son catalizadores especialmen-  
te preferidos aquellos en los que el bismuto se suminis-  
20 tra en forma de un haluro u oxihaluro de bismuto. No se  
entiende claramente donde se sitúa el átomo de halógeno  
en la estructura catalítica. El análisis infrarrojo re-  
vela que los catalizadores son principalmente a base de  
fosfomolibdato y que el halógeno está presente más proba-  
25 blemente como un oxihaluro de molibdeno.

Se obtienen resultados excelentes llevando a re-  
flujo el ácido fosfórico y trióxido de molibdeno en agua  
durante aproximadamente 1,5 a 3 horas, sin embargo puede  
utilizarse eficazmente ácido fosfomolibdico comercial, --  
30 añadiendo los componentes restantes a la suspensión acuo-

1 sa e hirviendo hasta una pasta espesa, en la que al menos  
uno de los componentes se añade como un haluro u oxihalu-  
ro; y secando de 110°C a 120°C en aire. Sin embargo, --  
cuando se preparan catalizadores de fórmula II, los mejo-  
5 res resultados se obtienen cuando los catalizadores se cal-  
cinan después de la etapa de secado. Los catalizadores  
de las fórmulas III y IV pueden prepararse también mezclan-  
do los componentes catalíticos en una suspensión o solu-  
ción acuosa, calentando hasta sequedad la mezcla acuosa;  
10 y calcinando los catalizadores resultantes.

Con la excepción de catalizadores dentro del --  
grupo del catalizador II, por el procedimiento preferido  
del invento no se requiere generalmente calcinación para  
obtener los catalizadores deseados. Sin embargo, la cal-  
15 cinación puede realizarse calentando los componentes cata-  
líticos secos a una temperatura de aproximadamente 300°C a  
aproximadamente 700°C, realizándose la calcinación prefe-  
rida a una temperatura de 325°C a 450°C. El hidrocarburo  
reaccionado puede ser n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno  
20 o sus mezclas. Se prefieren emplear 1,3-butadieno, n-bu-  
tenos o una mezcla de hidrocarburos que se producen en las  
corrientes de refinerías. El oxígeno molecular se añade  
más convenientemente en forma de aire, pero también pue-  
den ser adecuadas corrientes sintéticas que contienen oxí-  
25 geno molecular. Además al hidrocarburo y oxígeno molecu-  
lar, pueden añadirse otros gases en la alimentación de  
reacción. Por ejemplo, podría añadirse a los reaccionan-  
tes vapor de agua o nitrógeno.

La relación de los reaccionantes puede variar  
30 ampliamente y no es crítica. La relación del hidrocarburo

1 ro al oxígeno molecular puede variar desde aproximadamen-  
te 2 hasta aproximadamente 30 moles de oxígeno por mol de  
hidrocarburo. Las relaciones de oxígeno preferidas son  
5 aproximadamente 4 a aproximadamente 20 moles por mol de  
hidrocarburo.

La temperatura de reacción puede variar amplia-  
mente y depende del hidrocarburo y el catalizador particu-  
lar empleados. Normalmente, se emplean temperaturas de  
aproximadamente 250°C a aproximadamente 600°C, prefirién-  
10 dose temperaturas de 250°C hasta 450°C.

El catalizador puede emplearse solo o podría em-  
plearse un soporte. Los soportes adecuados incluyen sílice,  
alúmina, Alundum, carburo de silicio, fosfato de boro,  
óxido de zirconio y óxido de titanio. Los catalizadores  
15 se emplean convenientemente en un reactor de lecho fijo  
empleando tabletas, nódulos o similares o en un reactor  
de lecho fluido empleando un catalizador que tenga prefe-  
riblemente un tamaño de partícula menor de aproximadamen-  
te 300 micras. El tiempo de contacto puede ser tan bajo  
20 como una fracción de segundo o tan elevado como 20 segun-  
dos o más. La reacción puede realizarse a la presión at-  
mosférica, superatmosférica o subatmosférica.

Se obtienen resultados excelentes empleando un  
catalizador revestido que consiste esencialmente en un ma-  
25 terial soporte inerte que tiene un diámetro de al menos  
20 micras y una superficie exterior y un revestimiento --  
continuo de dicho catalizador sobre dicho soporte inerte  
que se adhiere fuertemente a la superficie exterior de di-  
cho soporte.

30 Por empleo de estos catalizadores revestidos en

1 la reacción para producir anhídrido maleico, se consigue  
una exotermia muy baja que permite un mejor control de la  
reacción. Se presentan rendimientos en un solo paso ele-  
vados, y se obtiene la eliminación de subproductos inde-  
5 seables.

El catalizador revestido especial consiste en  
un material de soporte interior que tiene una superficie  
exterior y un revestimiento del material catalítico acti-  
vo sobre esta superficie exterior. Estos catalizadores  
10 pueden prepararse por un número de métodos diferentes.

El material soporte para el catalizador forma  
el núcleo interior del catalizador. Este es un soporte  
esencialmente inerte que puede tener sustancialmente cual-  
quier tamaño o forma de partículas aunque se prefiere un  
15 diámetro mayor que 20 micras. Especialmente preferidos  
en el presente invento para empleo en un reactor comer-  
cial son aquellos soportes que son esféricos y que tienen  
un diámetro de aproximadamente 0,2 cm a aproximadamente  
2 cm. Ejemplos adecuados de materiales de soportes esen-  
cialmente inertes incluyen: Alundum, sílice, alúmina,  
20 alúmina-sílice, carburo de silicio, óxido de titanio y  
óxido de zirconio. Especialmente preferidos entre estos  
soportes son Alundum, sílice, alúmina y alúmina-sílice.

Los catalizadores pueden contener esencialmente  
25 cualquier proporción de soporte y material catalíticamen-  
te activo. Los límites de esta relación se ajustan sola-  
mente por la capacidad relativa del catalizador y el ma-  
terial soporte en acomodarse uno con otro. Los cataliza-  
dores preferidos contienen aproximadamente 10 a aproxima-  
30 damente 100% en peso de material catalíticamente activo

1 basado en el peso del soporte.

La preparación de estos catalizadores revesti-  
dos puede realizarse por varias técnicas. El método bási-  
co de preparar estos catalizadores es humedecer parcial-  
mente el material soporte con un líquido. El soporte no  
debe estar húmedo sobre la superficie exterior de la masa  
total. Debe parecer seco al tacto. Si el soporte está  
húmedo, entonces el material catalítico activo puede aglo-  
merarse en agregados separados cuando se intenta el reves-  
timiento del soporte. Estos soportes parcialmente húme-  
dos se ponen luego en contacto con un polvo de material  
catalíticamente activo y la mezcla se agita suavemente --  
hasta que se forma el catalizador. La agitación suave se  
realiza más convenientemente colocando el soporte parcial-  
mente húmedo en un cilindro o jarra giratoria y añadiendo  
el material catalítico activo. Esto se hace muy económi-  
camente.

Empleando los catalizadores del invento en la  
preparación de anhídrido maleico, se obtienen excelentes  
resultados en una reacción conveniente con bajas cantida-  
des de subproductos.

#### REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplos 1 a 60: Preparación de anhídrido maleico emplean-  
do varios catalizadores del invento.

Ejemplos 1 a 5 : Preparación de anhídrido maleico emplean-  
do catalizadores descritos dentro de la  
fórmula I.

#### Ejemplo 1

Se preparó un catalizador de la fórmula  $\text{Mo}_{12}^-$   
 $\text{P}_{1,32}\text{Bi}_{0,5}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_f$  como sigue: Se preparó una sus-

1 - pensión de 86,4 g (0,60 moles de Mo) de trióxido de molib-  
deno y 7,6 g (0,067 moles de P) de ácido fosfórico al 85%  
5 en 500 ml de agua destilada; se hirvió con agitación du-  
rante 3 horas para formar el ácido fosfomolibdico que era  
de color verde amarillento. A esta suspensión se añadie-  
ros 2,5 g (0,0125 moles de Cu) de acetato de cobre, no hu-  
bo cambio de color, seguido por adición de 7,9 g (0,025  
10 moles de Bi) de cloruro de bismuto disuelto en 4,0 ml de  
ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se hirvió hasta  
sequedad; se secó durante una noche a 110°C en aire. El  
catalizador se trituro y tamizó hasta una fracción de --  
10/30 mallas.

Una parte de las partículas de catalizador se  
cargaron en un reactor de lecho fijo de 20 cc equipado --  
15 con un tubo de acero inoxidable de 1,02 cm de diámetro in-  
terno.

El reactor se calentó a la temperatura de reac-  
ción bajo un flujo de aire y una alimentación de 1,3-buta-  
20 dieno/aire, como se indica a continuación, se alimentó so-  
bre el catalizador con un tiempo de contacto aparente de  
3 a 4 segundos y se evaluó el comportamiento recogiendo y  
analizando los productos.

Los resultados de estos experimentos aparecen  
en la Tabla I. Se emplean las definiciones siguientes,  
25 en la medida de los átomos de carbono en la alimentación  
y en el producto:

$$\% \text{ de rendimiento de un solo paso} = \frac{\text{Moles de anhídrido maleico recuperado}}{\text{Moles de hidrocarburo en la alimentación}} \times 100$$

30

$$\text{Conversión total} = \frac{\text{Moles de hidrocarburo reaccionado}}{\text{Moles de hidrocarburo en la alimentación}} \times 100$$
$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Rendimiento de un solo paso}}{\text{Conversión total}} \times 100$$

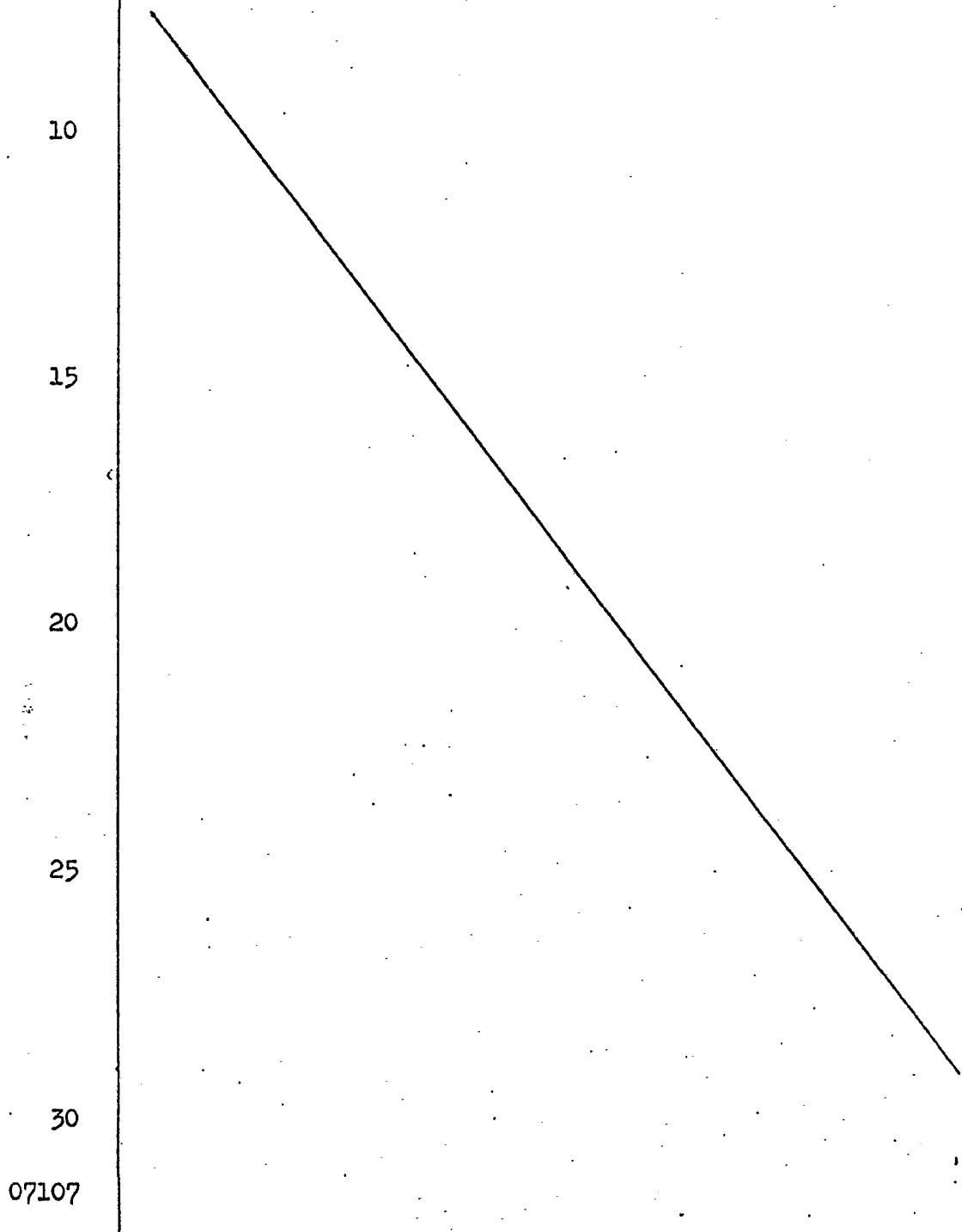
Ejemplos 2 a 5

TABLA I

Preparación de anhídrido maleico a partir de  
1,3-butadieno empleando el catalizador

Mo<sub>1</sub>F<sub>1</sub>Bi<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.25</sub>Cl<sub>0.06</sub>F

| <u>Ejemplo</u> | <u>Temperatura °C</u> |                  | <u>Relación de<br/>alimentación</u> |                    | <u>Resultados, %</u>         |                     |
|----------------|-----------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|
|                | <u>Baño</u>           | <u>Exotermia</u> | <u>Aire/HC</u>                      | <u>Acido total</u> | <u>Anhídrico<br/>maleico</u> | <u>Selectividad</u> |
| 2              | 301                   | 310              | 23                                  | 8,31               | 6,97                         | 83,9                |
| 3              | 317                   | 329              | 41                                  | 48,10              | 44,09                        | 91,7                |
| 4              | 333                   | 351              | 34                                  | 53,47              | 47,88                        | 89,6                |
| 5              | 349                   | 379              | 27                                  | 52,67              | 47,07                        | 89,4                |

1 De la misma forma se emplean catalizadores que contienen cantidades diferentes de fósforo, bismuto, cobre y cloro para preparar anhídrido maleico a partir de 1,3-butadieno.

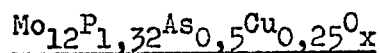
5 También, de la misma forma, se mejoran varios catalizadores del invento con elementos tales como Mn, Rh, Ru, Ti, Zn, Re, Pb, elementos de las tierras raras, In, Sn, Zr, Cr, Pb o sus mezclas para producir rendimientos deseables de anhídrido maleico a partir de n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno o sus mezclas.

10 Ejemplos 6 a 23: Preparación de anhídrido maleico empleando los catalizadores descritos en la -- fórmula II

Ejemplos 6 a 8

15 Varios catalizadores descritos dentro de la fórmula II se preparan como sigue:

Ejemplo 6



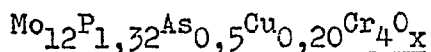
20 Una suspensión que consistía en 317,8 g de heptamolibdato de amonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 1500 ml de -- agua destilada se hirvió con agitación. A esta suspensión se añadieron 11,91 g de arseniato de amonio,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ ; y se reanudó el calentamiento durante 20 minutos; el color

25 era blanco. Por la adición de 7,5 g de acetato de cobre, el color cambió a azul ligero. A esta mezcla se añadieron 22,8 g de ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (solución al 85%), y 10 minutos más tarde se añadieron 7,5 g de hidrazina dando una solución azul oscura que se evaporó hasta una pasta

30 espesa, se secó durante una noche a 100°C - 120°C y se tri

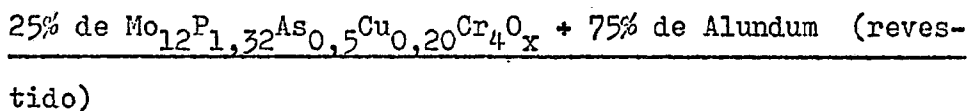
1 turó y tamizó a menos de 50 mallas. El catalizador resul-  
tante se calcinó 1 hora a 371°C en 40 ml/minuto de aire.

Ejemplo 7



Se preparó una suspensión que consistía en 105,9 g de heptamolibdato de amonio, 700 ml de agua destilada a 60°C y 3,97 g de arseniato de amonio en forma de solución en 25 ml de agua; se calentó a ebullición durante 45 minutos un precipitado blanco que se formó. A esta mezcla se añadieron 15,2 g de óxido de cromo; 15 minutos más tarde se añadieron 2,4 g de acetato de cobre; y media hora más tarde se añadieron 7,6 g de ácido fosfórico al 85%. La solución se hirvió hasta una pasta espesa; se secó en una estufa durante una noche a 110° - 120°C; y se trituró y tamizó a un tamaño menor de 50 mallas. La calcinación fue la misma que se ha descrito en el Ejemplo 2.

Ejemplo 8



Este catalizador se preparó de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 3, excepto que las partículas catalíticas secas se extendieron como revestimiento sobre esferas de Alundum SA5223 de 3 mm, tomando 50 g de Alundum, humectando parcialmente el Alundum con 1,8 g de agua y añadiendo 16,7 g de catalizador activo preparado antes en 5 partes iguales. Durante y después de cada adición, el Alundum se hizo rodar en una jarra de vidrio. El polvo se revistió uniformemente sobre la superficie del Alundum y se secó el producto final. Se obtuvo el catalizador revestido uniforme y duro que consistía en un sopor-

1 te de Alundum con el revestimiento que se adhiere fuertemente continuo del catalizador activo. El catalizador se calcinó luego durante 2 horas a 371°C en 40 ml/minutos de aire.

5

Ejemplos 9 a 23

Preparación de anhídrido maleico a partir de 1,3-butadieno

Una porción de las partículas del catalizador preparado de acuerdo con los Ejemplos 6 a 8 se cargaron a un reactor de lecho fijo de 20 cc equipado con un tubo de acero inoxidable de 1,02 cm de diámetro interior.

10

El reactor se calentó a la temperatura de reacción bajo un flujo de aire y una alimentación de 1,3-butadieno/aire, como se indica a continuación, se alimentó -- sobre el catalizador con un tiempo de contacto aparente de 3 a 4 segundos y se evaluó el comportamiento recogiendo y analizando los productos.

15

Los resultados de estos experimentos aparecen en la Tabla II.

20

25

30

07107

TABLA II

Preparación de anhídrido maleico a partir de 1,3-butadieno empleando los catalizadores descritos dentro de la fórmula II

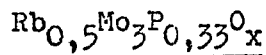
| Ejemplo | Catalizador   | Relación de alimentación |      |                              |             | Resultados, %        |              |
|---------|---|--------------------------|------|------------------------------|-------------|----------------------|--------------|
|         |   | Aire/HC                  | Baño | Exotermia<br>Temperatura, °C | Acido total | Anhídrido<br>Maleico | Selectividad |
| 9       | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,25</sub> O x   | 25,20                    | 263  | 270                          | 6,41        | 4,56                 | 71,11        |
| 10      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,25</sub> O x   | 26,30                    | 280  | 306                          | 38,33       | 32,09                | 83,73        |
| 11      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,25</sub> O x   | 26,58                    | 294  | 389                          | 60,19       | 50,16                | 83,33        |
| 12      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,25</sub> O x   | 29,28                    | 308  | 343                          | 50,99       | 43,12                | 84,57        |
| 13      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x                                  | 24,55                    | 251  | 256                          | 17,19       | 4,13                 | 24,0         |
| 14      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x                                  | 26,19                    | 269  | 355                          | 50,93       | 43,25                | 84,93        |
| 15      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x                                  | 24,56                    | 286  | 369                          | 52,51       | 43,82                | 83,44        |
| 16      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x                                  | 25,06                    | 303  | 367                          | 55,74       | 47,41                | 85,06        |
| 17      | Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x                                  | 25,26                    | 316  | 371                          | 51,05       | 44,58                | 87,32        |
| 18      | 25% Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x +<br>75% Alundum (revestido) | 23,77                    | 303  | 320                          | 50,71       | 44,23                | 87,22        |
| 19      | 25% Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x +<br>75% Alundum (revestido) | 21,74                    | 321  | 348                          | 51,90       | 45,91                | 88,47        |
| 20      | 25% Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x (revestido)                  | 25,05                    | 336  | 388                          | 46,98       | 39,36                | 83,78        |
| 21      | 25% Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x (revestido)                  | 25,86                    | 371  | 406                          | 47,31       | 41,28                | 87,26        |
| 22      | 25% Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x (revestido)                  | 24,84                    | 366  | 413                          | 46,30       | 42,55                | 91,89        |
| 23      | 25% Mo <sub>12</sub> P <sub>1,32</sub> As <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,4</sub> O x (revestido)                  | 22,74                    | 418  | 446                          | 47,11       | 40,74                | 86,48        |

1 Ejemplos 24 a 50: Preparación de anhídrido maleico em-  
pleando los catalizadores descritos --  
dentro de la fórmula III

Ejemplos 24 a 27

5 Se prepararon varios catalizadores descritos  
dentro de la fórmula III como sigue:

Ejemplo 24



10 Se preparó una suspensión acuosa añadiendo 55,3  
g de trióxido de molibdeno a un litro de agua destilada  
hirviendo con agitación; la suspensión se hirvió durante  
aproximadamente 2 horas. A esta suspensión acuosa, se --  
añadieron 4,9 g de una solución de ácido fosfórico al 85%;  
15 el color de la suspensión se cambió a amarillo. Se añá-  
dieron aproximadamente 200 ml de agua destilada para man-  
tener un nivel de solución de aproximadamente 800 ml. A  
esta mezcla acuosa, se añadieron 7,5 g de carbonato de ru-  
bidio; el color de la suspensión se hizo amarillo brillan-  
20 te; después de aproximadamente 30 minutos se añadieron  
25 ml de agua destilada. El catalizador se calentó con --  
agitación; se hirvió hasta sequedad; y se secó al aire  
a aproximadamente 110°C. El catalizador se trituroó y ta-  
mizó dando una fracción de 10 x 30 mallas.

25 Ejemplos 25 a 27

Se prepararon varios catalizadores del presente  
invento. Estos catalizadores tienen la fórmula general  
 $\text{X}_{0,5}\text{Mo}_3\text{P}_{0,33}\text{O}_x$ . Los catalizadores se prepararon de acuer-  
do con el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se em-  
30 plearon 86,2 g de  $\text{MoO}_3$  y 7,7 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%. El ele-

1   mento descrito por X se añadió siguiendo la adición de ácido fosfórico. Para preparar los catalizadores, se emplearon los compuestos y cantidades siguientes:

| <u>Ejemplo</u> | <u>Elemento, X =</u> | <u>Compuesto</u> | <u>Cantidad, g.</u> |
|----------------|----------------------|------------------|---------------------|
| 5    25        | Cs                   | Acetato de cesio | 19,2                |
| 26             | Tl                   | Acetato de talio | 26,3                |
| 27             | In                   | Acetato de indio | 29,2                |

Después de la adición del elemento, X, los catalizadores se hirvieron hasta sequedad, se secaron en aire, se trituraron y tamizaron de la misma forma descrita en el Ejemplo 1.

#### Ejemplos 28 a 46

##### Preparación de anhídrido maleico a partir de buteno-2

Una parte de las partículas de catalizador preparadas de acuerdo con los Ejemplos 25 a 27 se cargaron en un reactor de lecho fijo de 20 cc equipado con un tubo de acero inoxidable de 1,02 cm diámetro interior.

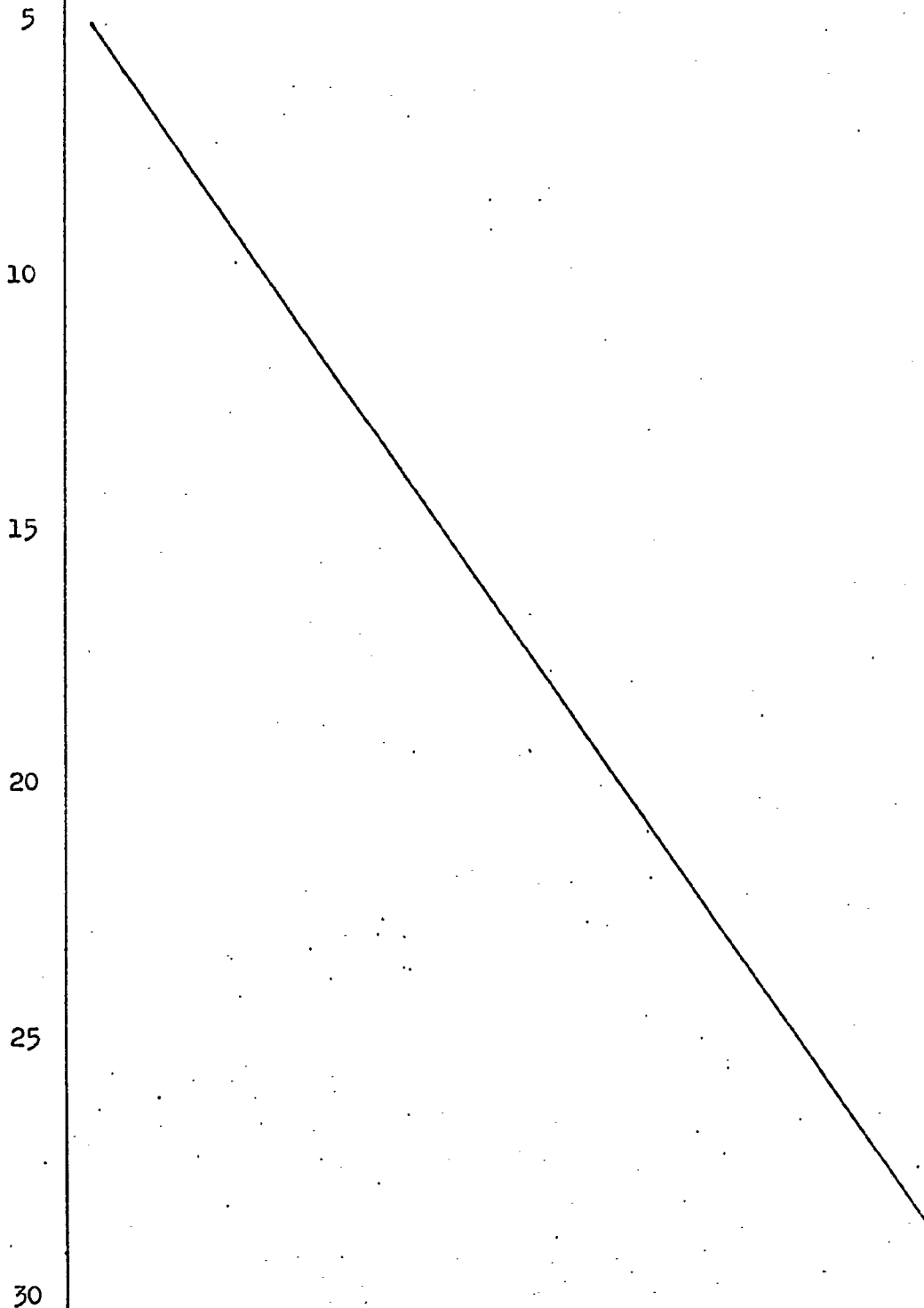
El reactor se calentó a la temperatura de reacción bajo un flujo de aire y una alimentación de aire/buteno-2/H<sub>2</sub>O, como se indica a continuación, se alimentó sobre el catalizador con un tiempo de contacto aparente de 1,0 a 1,5 segundos y el comportamiento se evaluó recogiendo y analizando los productos. Los resultados de estos experimentos aparecen en la Tabla III.

#### Ejemplos 47 a 50

##### Preparación de anhídrido maleico a partir de buteno-2 empleando catalizadores sobre soporte

Se prepararon varios catalizadores empleando el catalizador del Ejemplo 2 que tiene la fórmula Cs<sub>0,5</sub>Mo<sub>3</sub>-P<sub>0,33</sub>O<sub>x</sub> diluido con 30% en peso de soportes de baja su-

1 — perficie específica (es decir  $\leq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Estos catali-  
zadores se hicieron reaccionar con buteno-2 y aire de la  
misma forma que se ha descrito antes. Los resultados de  
estos experimentos aparecen en la Tabla IV.



07107

TABLA III

Preparación de anhídrido maleico a partir de buteno-2

| Ejemplo | Catalizador   | Horas en corriente | Temperatura °C | Relación, Aire | Relación, alimentación | H <sub>2</sub> O | Resultados, % |                   |      |
|---------|---|--------------------|----------------|----------------|------------------------|------------------|---------------|-------------------|------|
|         |   |                    |                |                |                        |                  | Acido total   | Anhídrido maleico |      |
| 28      | Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 31,0               | 410            | 423            | 89                     | 1                | 0             | 57,9              | 46,9 |
| 29      | Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 55,0               | 416            | 427            | 60                     | 1                | 21            | 57,4              | 41,1 |
| 30      | Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 76,0               | 438            | 451            | 60                     | 1                | 10            | 61,9              | 46,4 |
| 31      | Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 79,0               | 438            | 455            | 36                     | 1                | 6             | 58,9              | 47,3 |
| 32      | Rb <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 83,0               | 442            | 457            | 42                     | 1                | 0             | 47,9              | 38,4 |
| 33      | Cs <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 1,8                | 384            | 398            | 81                     | 1                | 0             | 41,7              | 30,0 |
| 34      | Cs <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 3,5                | 403            | 418            | 81                     | 1                | 0             | 51,1              | 37,4 |
| 35      | Cs <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 19,4               | 415            | 431            | 80                     | 1                | 0             | 51,4              | 36   |
| 36      | Cs <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 334,1              | 415            | 430            | 79                     | 1                | 0             | 54,1              | 37,4 |
| 37      | Cs <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 337,0              | 421            | 440            | 79                     | 1                | 0             | 56,5              | 39,6 |
| 38      | Tl <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 4,0                | 325            | 342            | 74                     | 1                | 0             | 35,7              |      |
| 39      | Tl <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 5                  | 339            | 359            | 74                     | 1                | 0             | 43,8              |      |
| 40      | Tl <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 25                 | 353            | 372            | 72                     | 1                | 0             | 44,4              |      |
| 41      | Tl <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 27                 | 363            | 386            | 69                     | 1                | 0             | 46,6              |      |
| 42      | Tl <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 29                 | 377            | 402            | 69                     | 1                | 0             | 48,2              |      |
| 43      | Tl <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 46                 | 386            | 413            | 69                     | 1                | 0             | 51,0              |      |
| 44      | In <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 3,0                | 386            | 401            | 76                     | 1                | 0             | 40,6              |      |
| 45      | In <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 23                 | 399            | 421            | 74                     | 1                | 0             | 39,5              |      |
| 46      | In <sub>0,5</sub> Mo <sub>3</sub> P <sub>0,33</sub> O | 27                 | 396            | 414            | 74                     | 1                | 0             | 41,7              |      |

e Medido como ácido total.

TABLA IV

Comportamiento de los catalizadores sobre soporte en la  
preparación de anhídrido maleico a partir de buteno-2

| Ejemplo | Catalizador  | Horas en corriente | Relación Aire/HC | Temperatura °C |           | Resultados, %     |                   |
|---------|--|--------------------|------------------|----------------|-----------|-------------------|-------------------|
|         |  |                    |                  | Baño           | Exotermia | Acido total*      | Anhídrido maleico |
| 47      | 70% $\text{OsO}_5$ , 5% $\text{Mo}_3\text{P}_3\text{O}_{33}$ x + 30% $\text{SiO}_2$          | 45                 | 85               | 332            | 346       | 40,1              | 18,7              |
| 48      | 70% $\text{OsO}_5$ , 5% $\text{Mo}_3\text{P}_3\text{O}_{33}$ x + 30% $\text{TiO}_2$          | 44                 | 74               | 395            | 418       | 49,4              | 36,0              |
| 49      | 70% $\text{OsO}_5$ , 5% $\text{Mo}_3\text{P}_3\text{O}_{33}$ x + 30% $\text{ZrO}_2$          | 71                 | 78               | 430            | 446       | 56,0              | 41,9              |
| 50      | 70% $\text{OsO}_5$ , 5% $\text{Mo}_3\text{P}_3\text{O}_{33}$ x + 30% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 3                  | 84               | 383            | 396       | 41,3 <sup>⊕</sup> |                   |

⊕ Medido como ácido total.

1 Ejemplos 51 a 60: Preparación de anhídrido maleico em-  
pleando catalizadores descritos dentro  
de la fórmula IV

Ejemplo 51

5 Se preparó un catalizador de la fórmula  $Ni_{0,2}Cu_{0,25}Mo_{12}P_{1,32}Rb_2O_x$  como sigue:

Se preparó una suspensión de 86,4 g (0,6 moles) de trióxido de molibdeno y 7,7 g (0,067 moles) de ácido fosfórico al 85% en 800 ml de agua destilada; se hirvió con agitación durante 2 horas dicha suspensión que era de color amarillo verdoso. Se añadieron 0,74 g (0,01 mol) de óxido de níquel a la suspensión; sin cambio de color, seguido por adición de 2,49 g (0,0125 moles) de acetato de cobre hidratado y no se observó cambio de color. Se continuó hirviendo durante 1,5 horas más, se interrumpió el calentamiento, se añadió agua destilada a la mezcla -- llevando el volumen hasta 800 ml, y la suspensión se dejó agitar durante una noche. Al día siguiente se añadieron 14,4 g (0,1 mol) de acetato de rubidio y se formó inmediatamente un precipitado amarillo intenso. Esta mezcla se hirvió hasta una pasta espesa y se secó en una estufa a 110<sup>o</sup>-120<sup>o</sup>C durante una noche. El catalizador se trituroó y tamizó hasta un tamaño de 20/30 mallas.

El reactor se construyó de un tubo de acero inoxidable de 1,02 cm de diámetro interior. Una parte de la fracción de catalizador se cargó a la zona de reacción de 20 cc del reactor.

El reactor se calentó a la temperatura de reacción y una alimentación de aire/buteno-2, como se indica a continuación, se alimentó sobre el catalizador con un

1 tiempo de contacto aparente de 1,0 a 1,5 segundos y se evaluó su comportamiento recogiendo y analizando los productos.

5 Los resultados de los experimentos aparecen en la Tabla V en los Ejemplos 53 a 60.

Ejemplo 52

Preparación de anhídrido maleico a partir de 1,3-butadieno

10 De la misma forma que se ha descrito antes, se hizo reaccionar el catalizador  $Ni_{0,2}Cu_{0,25}Mo_{12}P_{1,32}Rb_2O_x$  con aire y 1,3-butadieno. Se hizo pasar una alimentación de aire/1,3-butadieno de 84/1 sobre el catalizador a una temperatura de reacción de 285°C con un tiempo de contacto aparente de 1,5 segundos. Los resultados de este experimento mostraron un rendimiento en un solo paso del --  
15 17,8% del ácido total.

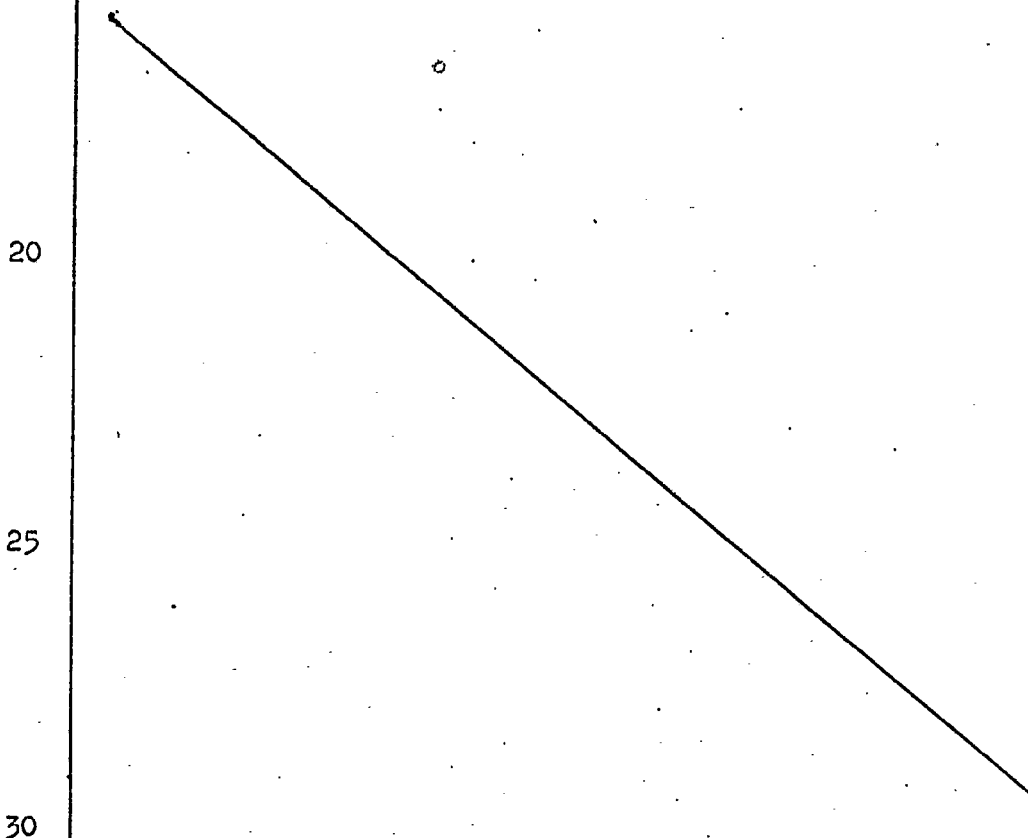


TABLA V

Realización del catalizador  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,25}\text{Mo}_{12,32}\text{Pb}_{0,2}\text{x}$   
 en la producción de anhídrido maleico a partir de buteno-2

| Ejemplo | Horas en corriente | Relación de alimentación Aire/HC | Temperatura °C |           | Resultados, % |                   |
|---------|--------------------|----------------------------------|----------------|-----------|---------------|-------------------|
|         |                    |                                  | Baño           | Exotermia | Acido total   | Anhídrido maleico |
| 53      | 0,7                | 92                               | 375            | 418       | 39,3          | 35,8              |
| 54      | 3,3                | 96                               | 340            | 386       | 43,8          | 39,5              |
| 55      | 5,0                | 96                               | 299            | 322       | 44,5          | 32,5              |
| 56      | 24,0               | 91                               | 315            | 343       | 50,3          | 34,2              |
| 57      | 26,5               | 91                               | 308            | 337       | 48,9          | 32,6              |
| 58      | 28,0               | 120                              | 304            | 331       | 45,2          | 35,1              |
| 59      | 46,0               | 106                              | 317            | 366       | 49,1          | 37,3              |
| 60      | 46,0               | 93                               | 302            | 319       | 48,1          | 43,6              |

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.- Un procedimiento mejorado para la preparación de anhídrido maleico por la oxidación de n-butano, -- n-butenos, 1,3-butadieno o sus mezclas con oxígeno molecular en fase vapor a una temperatura de reacción de aproximadamente 250°C a 600°C en presencia de un catalizador, -- comprendiendo dicha mejora emplear como catalizador un catalizador descrito por la fórmula  $Mo_{12}P_aBi_bCu_cX_dO_f$ , en la que X es un halógeno seleccionado del grupo que consiste

15

en cloro, bromo o yodo; y en la que a, b y c son números desde 0,001 hasta 10; d es desde 0,001 hasta 5; f es un número positivo de oxígenos requeridos para satisfacer los estados de valencia de los otros elementos presentes; o em

20

plear como catalizador un catalizador descrito en la fórmula II  $X_aMo_{12}P_bAs_cO_x$ , en la que X es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sn, metal de las -- tierras raras, Zr, Rh, Mn, Re, Ru, Cu, Pb, Zn, Ti, Cr, Nb, Al, Ga y metal alcalino-térreo; y en la que a es un número

25

positivo menor que aproximadamente 20; b y c son números de 0,001 a 10; x es el número de oxígenos requeridos por los estados de valencia de los otros elementos presentes; o emplear como catalizador un catalizador descrito por la fórmula III,  $X_aMo_3P_bO_x$ , en la que X es al me-

30

nos un elemento seleccionado del grupo que consiste en --

kg

1 As, Rb, Pd, Cd, Cs, Tl y In; y en la que a es un número  
positivo menor que aproximadamente 10; b es un número po  
5 sitivo menor que aproximadamente 3; x es el número de --  
oxígenos requeridos para satisfacer los estados de valen-  
cia de los otros elementos presentes; o emplear como ca-  
talizador un catalizador descrito por la fórmula IV, --  
 $X_a Mo_{12} P_b Rb_c O_x$ , en la que X es al menos un elemento selec-  
cionado del grupo que consiste en Sn, un elemento de las  
tierras raras, Ni, Zr, Ba, Fe, Rh, Mn, Re, Ru, Co y Cu;  
10 y en la que a es un número positivo menor que aproximada-  
mente 20; b y c son números desde 0,001 hasta 10; x es  
el número de oxígenos requeridos por los estados de valen-  
cia de los otros elementos presentes.

15 2a.- El procedimiento de la reivindicación 1a,  
en el que el catalizador está descrito por la fórmula --  
 $Mo_{12} P_a Bi_b Cu_c X_d O_f$ , en la que X es un halógeno seleccionado  
del grupo que consiste en cloro, bromo o yodo; y en la  
que a, b y c son números desde 0,001 hasta 10; d es des-  
de 0,01 hasta 5, f es un número positivo de oxígenos re-  
20 queridos para satisfacer los estados de valencia de los  
otros elementos presentes.

3a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2a, en el que a, b y c son números desde 0,01 --  
hasta 5 y d es desde 0,001 hasta 1,0.

25 4a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2a, en el que a es 0,5 a 1,5.

5a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2a, en el que b es 0,1 a 1,0.

6a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
30 dicación 2a, en el que c es 0,1 a 1,0.

- 1 7a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2a, en el que d es 0,005 a 0,1.
- 8a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2a, en el que d es 0,01 a 0,5.
- 5 9a.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 2a, en el que X es cloro.
- 10a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 2a, en el que el catalizador empleado es --  
 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,5}\text{P}_{1,32}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{O}_f$ .
- 10 11a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 2a, en el que se hace reaccionar 1,3-butadie-  
no.
- 12a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1a, en el que el catalizador está descrito  
15 por la fórmula  $\text{X}_a\text{Mo}_{12}\text{P}_b\text{As}_c\text{O}_x$ , en la que X es al menos un  
elemento seleccionado del grupo que consiste en Sn, un me-  
tal de las tierras raras, Zr, Rh, Mn, Re, Ru, Cu, Pb, Zn,  
Ti, Cr, Nb, Al, Ga y un metal alcalino-térreo; y en la  
que a es un número positivo menor que aproximadamente 20;  
20 b y c son números desde 0,001 hasta 10; x es el número  
de oxígenos requeridos por los estados de valencia de los  
otros elementos presentes.
- 13a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 12a, en el que a es un número positivo menor  
25 que aproximadamente 12.
- 14a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 12a, en el que b es 0,01 a 5.
- 15a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 12a, en el que c es 0,01 a 5.
- 30 16a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-

1 - vindicación 12<sup>a</sup>, en el que b es 0,5 a 1,5, y c es 0,1 a 1,0.

17<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, en el que X es cobre.

5 18<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, en el que X es cobre y cromo.

19<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, en el que se hace reaccionar 1,3-butadieno.

10 20<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, en el que el catalizador está revestido sobre un soporte inerte.

15 21<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20<sup>a</sup>, en el que el catalizador consiste esencialmente en un material soporte inerte que tiene un diámetro de al menos 20 micras y una superficie exterior y un revestimiento continuo de dicho catalizador activo que se adhiere fuertemente a la superficie exterior de dicho soporte.

20 22<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21<sup>a</sup>, en el que el catalizador activo es aproximadamente 10 a aproximadamente 100% en peso del soporte inerte.

25 23<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21<sup>a</sup>, en el que el soporte inerte se selecciona del grupo que consiste en sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.

30 24<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21<sup>a</sup>, en el que el tamaño de partícula del so-

1 porte inerte es 0,2 cm a 2 cm.

25a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el catalizador está descrito por la fórmula  $X_a Mo_3 P_b O_x$ , en la que X es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en As, Rb, Pd, Cd, Cs, Tl y In; y en la que a es un número positivo menor que aproximadamente 10; b es un número positivo menor que aproximadamente 3; x es el número de oxígenos --  
5  
10 otros elementos presentes.

26a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que a es un número positivo menor que aproximadamente 7.

27a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que b es un número positivo menor que aproximadamente 2.  
15

28a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que a es 0,01 a 3 y b es 0,01 a 1.

29a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que X es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Rb, Cs, Tl e In.  
20

30a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que X es rubidio.

31a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que X es cesio.  
25

32a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que X es indio.

33a.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25a, en el que X es talio.

34a.- El procedimiento de acuerdo con la rei-  
30

1 vindicación 25<sup>a</sup>, en el que el material catalítico activo está como soporte sobre óxido de titanio, óxido de zirconio, alúmina o sílice.

5 35<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25<sup>a</sup>, en el que se hacen reaccionar n-butenos.

10 36<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que el catalizador está descrito -- por la fórmula  $X_a Mo_{12} P_b Rb_c O_x$ , en la que X es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sn, un -- elemento de las tierras raras, Ni, Zr, Ba, Fe, Rh, Mn, -- Re, Ru, Co y Cu; y en la que a es un número positivo menor que aproximadamente 20; b y c son números desde 0,001 hasta 10; x es el número de oxígenos requeridos por los estados de valencia de los otros elementos presentes.

15 37<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36<sup>a</sup>, en el que a es un número positivo menor que aproximadamente 12.

38<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36<sup>a</sup>, en el que b es 0,01 a 5.

20 39<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36<sup>a</sup>, en el que c es 0,01 a 5.

40<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36<sup>a</sup>, en el que b es 0,5 a 1,5 y c es 0,1 a 1,0.

25 41<sup>a</sup>.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36<sup>a</sup>, en el que x es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Cu, Sn, y un elemento de las tierras raras.

30 42.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO MALEICO".

1

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 18.OCT.1977

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.



10

15

20

25

JAC.

30



07107