

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

- 5 DIC. 1978

ES

468484

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

FECHA DE PRESENTACION

03. ABR. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 784.190	32 FECHA 4-4-77	33 PAIS E.U.A.
---	--------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
 "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO MALEICO"

71 SOLICITANTE (S)
 THE STANDARD OIL COMPANY (File 5003)

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

72 INVENTOR (ES)
 Ernest C. Milberger, Noel J. Bremer y Eunice K. T. Wong.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
 DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-68.432)

MCS/.

POOR QUALITY

1

FUNDAMENTO DE LA INVENCIÓN

5

10

15

20

25

30

El anhídrido maleico ha sido obtenido mediante la oxidación en fase vapor de n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno o mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de oxidación. Se desea que los catalizadores exhiban una actividad efectiva y alta selectividad hacia el anhídrido maleico, y han sido propuestos diversos catalizadores que están basados en diferentes combinaciones de varios componentes. No obstante, aquellos catalizadores que tienden a dar los resultados más deseables requieren por lo general componentes que son relativamente caros, tales como vanadio. Por ejemplo, la Patente Francesa No. 2287-504 a favor de UBE Industries describe la preparación de anhídrido maleico mediante la oxidación catalítica en fase vapor de hidrocarburos insaturados que tienen 4-6 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene $VP_a Ti_b X_c O_d$ en la que X es por lo menos uno de Na, Ca, Mg, Fe, Zr, B, Mn, Ag ó Mo; a es 1,0 a 5,0 (preferiblemente 2-4); b es 2,0 a 12 (preferiblemente 4,5-10); c es 0 a 1; y d satisface la valencia de los otros elementos presentes (preferiblemente 8-40). La Patente Belga No. 821-051 a favor de BASF describe la preparación de anhídrido maleico mediante la oxidación catalítica en fase vapor de hidrocarburos alifáticos lineales insaturados que poseen 4 ó más átomos de carbono, en presencia de un catalizador soportado que contiene 2-25% de V_2O_5 (preferiblemente 2-10); 1-35% de P_2O_5 (preferiblemente 3-25%); y 40-97% de TiO_2 (preferiblemente 65-95%), siendo el material catalítico activo el 50-1500% del soporte (preferiblemente el 100-600%).

1 La Patente Británica No. 1.157.117 describe la pro-
ducción de anhídrido maleico a partir de un hidrocarburo
alifático saturado de 4 átomos de carbono o un hidrocarburo
5 alifático insaturado de 4 ó 5 átomos de carbono en pre-
sencia de un catalizador que comprende un óxido de molib-
deno y por lo menos otro óxido de estaño, antimonio, tita-
nio, hierro o wolframio. Este catalizador puede contener
facultativamente un óxido ácido de fósforo o boro.

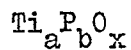
10 Mediante el procedimiento de la presente invención,
se mejoran la estabilidad y actividad del catalizador, y
a diferencia de la mayor parte de los procedimientos que
llevan consigo la oxidación catalítica en fase vapor de -
hidrocarburos de 4 carbonos para producir anhídrido malei-
co, la composición catalítica no requiere vanadio como --
15 elemento esencial.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha descubierto en el procedimiento para la produc-
ción de anhídrido maleico mediante la oxidación de n-buta-
no, n-butenos, 1,3-butadieno o mezclas de los mismos, con
20 oxígeno molecular, en fase vapor, a una temperatura de --
reacción de 250°C a 600°C, en presencia de un catalizador,
la mejora que comprende usar un catalizador exento de va-
nadio constituido esencialmente por óxidos de titanio y -
fósforo.

25 El aspecto más significante de la presente invención
es el catalizador. El catalizador puede ser facultativa-
mente activado con un elemento por lo menos, seleccionado
del grupo que consta de metales alcalinos, metales alcali-
no-térreos, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W,
30 U, Sb, Bi, elementos de las tierras raras y metales nobles.

1 Los catalizadores son descritos mediante la siguiente fórmula empírica



5

en la que a y b son 0,1 a 10 y x es el número de óxigenos requerido para satisfacer los estados de valencia de los otros elementos presentes.

10 Se describen catalizadores de interés particular dentro de la fórmula, en los que a y b son 0,1 a 6. Se observan resultados especialmente deseables usando catalizadores en los que a es 0,5 a 5 o catalizadores en los que b es 0,5 a 5.

15 La presente invención es un procedimiento mejorado para la producción de anhídrido maleico a partir de hidrocarburos de cuatro carbonos mediante el uso de un nuevo catalizador. Se obtiene anhídrido maleico de un modo sencillo, a un bajo coste, utilizando materiales de partida baratos.

20 Los catalizadores de la invención pueden ser preparados mediante cierto número de métodos conocidos. La preparación más preferida se describe en las Realizaciones Específicas.

25 Los catalizadores pueden ser usados solos o puede emplearse un soporte. Los soportes adecuados incluyen sílice, alúmina, arcilla, Alundum, carburo de silicio, fosfato de boro, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de torio, tierra de diatomeas y fosfato de aluminio. Los catalizadores se usan convenientemente en un reactor de lecho fijo usando un catalizador que posee preferiblemente un -

30

1 tamaño de partícula de menos de 300 micras aproximadamen-
te. El tiempo de contacto puede ser tan bajo como una --
fracción de segundo o tan alto como 50 segundos. La reac-
ción puede ser llevada a cabo a presión atmosférica, su-
5 perior a la atmosférica o inferior a la atmosférica.

Se obtienen resultados excelentes usando un cataliza-
dor recubierto que consta esencialmente de un material de
soporte inerte, al menos parcialmente poroso, que tiene -
un diámetro de 20 micras por lo menos y una superficie ex-
10 terna, y un recubrimiento continuo de dicho catalizador -
activo sobre dicho soporte inerte fuertemente adherido a la
superficie externa de dicho soporte. Los materiales de -
soporte esencialmente inertes adecuados incluyen Alundum,
sílice, alúmina, alúmina-sílice, carburo de silicio, óxi-
15 do de titanio y óxido de zirconio. Son especialmente pre-
feridos entre estos soportes el Alundum, sílice, alúmina y
alúmina-sílice.

El catalizador puede ser activado calcinándole en --
aire a una temperatura de aproximadamente 350°C a 700°C -
20 durante un período de hasta cinco horas o más. Una acti-
vación preferida del catalizador se lleva a cabo haciendo
pasar una mezcla de vapor de agua y aire o aire solo sobre
el catalizador, a una temperatura de aproximadamente 427°C
durante un período de aproximadamente una a cinco horas.
25 La temperatura de reacción puede variar ampliamente y de-
pende del hidrocarburo empleado en particular. Normalmen-
te se prefieren temperaturas de aproximadamente 350°C a -
500°C.

El procedimiento para preparar anhídrido maleico por
30 reacción del hidrocarburo con oxígeno molecular en fase -

1 vapor en presencia de un catalizador, es conocido. El hi
drocarburo hecho reaccionar mediante el procedimiento de
la presente invención puede ser n-butano, n-butenos, 1,3-
-butadieno o mezclas de los mismos. Se prefiere el uso -
5 de n-butano o de una mezcla de hidrocarburos que se produ
cen en corrientes de refinerías. El oxígeno molecular es
añadido del modo más conveniente como aire, pero asimismo
son adecuadas corrientes que contengan oxígeno molecular.
Además del hidrocarburo y del oxígeno molecular, pueden -
10 añadirse otros gases a la carga reaccionante. Por ejemplo,
podría añadirse a las sustancias reaccionantes vapor de
agua o nitrógeno.

La proporción de las sustancias reaccionantes puede
variar ampliamente. La proporción del hidrocarburo respec
15 to al oxígeno molecular puede estar comprendida entre - -
aproximadamente 2 y aproximadamente 30 moles de oxígeno -
por mol de hidrocarburo. Las proporciones de oxígeno pre
feridas son de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 mo
les por mol de hidrocarburo.

20

REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplos comparativos A a F y Ejemplos 1 a 10

Preparación de anhídrido maleico usando catalizadores de
la invención, comparada con el uso de catalizadores de -
Ti-P-V-O.

25

Se construyó un reactor de lecho fijo de 20 cc. so--
bre un tubo de acero inoxidable de 1,02 cm de diámetro in
terior. Catalizadores preparados como se describe segui
damente fueron cargados al reactor y calentados a la tem
peratura de reacción y se hizo reaccionar con aire n-buta
30 no en las proporciones especificadas en la TABLA que figu

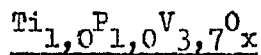
28038

1 ra más adelante, con un tiempo aparente de contacto de 1 a 4 segundos. Los ácidos totales utilizables fueron recuperados y analizados. El anhídrido maleico se determinó mediante titulación potenciométrica.

5 Ejemplos comparativos A y B y Ejemplos 1 y 2:

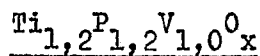
Los catalizadores fueron preparados como sigue:

Ejemplo comparativo A



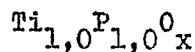
10 Se preparó una suspensión que estaba constituida por 19,98 gramos de dióxido de titanio (Dupont), 28,69 gramos de ácido fosfórico de 85,4% (Baker), 84,2 gramos de pentóxido de vanadio, y 600 ml de agua destilada. Esta suspensión acuosa se calentó a reflujo durante dos horas. La mezcla resultante se evaporó hasta obtener una pasta espesa, se secó durante la noche a 110°C, se calcinó a 427°C durante dos horas, y se molió y tamizó para obtener partículas de 0,595 a 2,00 mm.

Ejemplo comparativo B



20 Se preparó este catalizador del modo antes descrito usando 39,95 gramos de dióxido de titanio, 57,38 gramos de ácido fosfórico de 85,4% y 37,92 gramos de pentóxido de vanadio.

Ejemplo 1



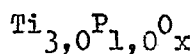
25 Se preparó una suspensión que estaba constituida por 39,72 gramos de dióxido de titanio (Dupont), 33,87 ml de ácido fosfórico de 85,4% y 600 ml de agua destilada. Esta suspensión acuosa se calentó a reflujo durante tres horas,

30

1 se hirvió hasta obtener una pasta espesa, se secó durante la noche a 110°C, se calcinó a 427°C durante dos horas y se molió y tamizó para obtener partículas de 0,595 a 2,00 mm.

5

Ejemplo 2



10 Se preparó una suspensión que estaba constituida por 59,92 gramos de dióxido de titanio (Dupont), 28,69 gramos de ácido fosfórico del 85,4% y 600 ml de agua destilada. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante dos horas, se evaporó hasta obtener una pasta espesa, se secó durante la noche a 110°C, se calcinó a 427°C durante dos horas y se molió y tamizó para obtener partículas de 0,595 a 2,00 mm.

15

Ejemplos comparativos C a F y Ejemplos 3 a 10:

20 Los resultados de los experimentos en la oxidación de n-butano para producir anhídrido maleico, se muestran en la TABLA que figura a continuación. Los resultados se establecen en términos de conversión por pase, que se define como

$$\frac{\text{Moles de anhídrido maleico formados}}{\text{Moles de butano cargados}} \times 100$$

25 Podrá apreciarse con facilidad según la TABLA que los catalizadores de la invención muestran un rendimiento máximo a una proporción de aire respecto a hidrocarburo inferior a la del sistema tradicional de P-V-O.

30

Del modo antes descrito pueden utilizarse efectivamente catalizadores de la invención en la oxidación de n-butenos y 1,3-butadieno.

1 Asimismo, del mismo modo, diversos catalizadores son
mejorados con elementos activadores dando resultados de--
seables de anhídrido maleico a partir de n-butano, n-bute
nos ó 1,3-butadieno.

5 Los catalizadores de la presente invención pueden --
ser utilizados eficazmente en la producción de anhídrido
ftálico a partir de xilenos.

10

15

20

25

30

28038

TABLA

Preparación de Anhídrido maleico a partir de n-butano

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C Baño Lecho	Proporción mo lar de carga Aire/n-Butano	Tiempo de contacto Segundos	Conversión por pase, %	
					Acido Total	Anhídrido maleico
Comp. C	Ti _{1,0} P _{1,0} V _{3,7} O _x	502	55,2	1,62	6,1	5,6
Comp. D	Ti _{1,0} P _{1,0} V _{3,7} O _x	479	56,2	1,67	9,0	8,7
Comp. E	Ti _{1,2} P _{1,2} V _{1,0} O _x	504	31,7	2,78	14,9	14,9
Comp. F	Ti _{1,2} P _{1,2} V _{1,0} O _x	483	31,6	2,81	14,4	14,4
3	Ti _{1,0} P _{1,0} O _x	481	20,2	4,1	12,3	10,8
4	Ti _{1,0} P _{1,0} O _x	486	32,2	2,7	20,2	19,0
5	Ti _{1,0} P _{1,0} O _x	485	23,2	1,11	18,0	16,7
6	Ti _{1,0} P _{1,0} O _x	504	32,8	2,61	19,5	18,3
7	Ti _{1,0} P _{1,0} O _x	503	72,9	1,13	18,23	16,8
8	Ti _{3,0} P _{1,0} O _x	481	35,0	2,82	18,8	16,0
9	Ti _{3,0} P _{1,0} O _x	458	30,6	2,87	18,1	15,9

TABLA (Continuación)

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Proporción mo- lar de carga	Tiempo de contacto	Conversión por pase, %	
		Baño	Lecho			Acido Total	Anhidrido maleico
10	Ti ₃ O ₅ P ₂ O ₅ x	430	443	30,4	3,0	14,3	12,1

1

REIVINDICACIONES

5

10

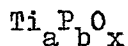
Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento mejorado para la obtención de anhídrido maleico mediante la oxidación de n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno o mezclas de los mismos, con oxígeno molecular, en fase vapor, a una temperatura de reacción de 250°C a 600°C, en presencia de un catalizador, en el que la mejora comprende usar un catalizador libre de vanadio que consta esencialmente de los óxidos de titanio y fósforo.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el catalizador está descrito por la fórmula empírica



25

en la que a y b son 0,1 a 10 y x es el número de oxígenos requerido para satisfacer los estados de valencia de los otros elementos presentes.

30

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que a y b son 0,1 a 6.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en

1 - el que a es 0,5 a 5.

5^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que b es 0,5 a 5.

5 6^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 350 y 500°C.

7^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que el catalizador empleado es $Ti_{1,0}P_{1,0}O_x$.

10 8^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que el catalizador empleado es $Ti_{3,0}P_{1,0}O_x$.

9^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que se hace reaccionar n-butano.

10^a.-- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION - DE ANHIDRIDO MALEICO".

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

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

Madrid, 03.ABR.1978

P.A

Oscar de Elizaburu
Por Poder

20

25

30

28038