

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

8 NOV 1978

ES

11

21

NÚMERO 469556

AI

22

FECHA DE PRESENTACION

08. MAY 1978



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

469.556

PATENTE DE INVENCION

ESPAÑA

<p>30 PRIORIDADES:</p> <p>31 NÚMERO 784.003</p>	<p>32 FECHA 4-4-77</p>	<p>33 PAIS E.U.A.</p>
---	----------------------------	---------------------------

<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D307/42</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 468.467</p>
-------------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE PREPARACION DE ANHIDRIDO MALEICO".

71 SOLICITANTE (S)
THE STANDARD OIL COMPANY (File 4 997 DIV)

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

72 INVENTOR (ES)
Ernest C. Milberger y Eunice K.T. Wong.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.786)

1

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5

Por lo general, en la producción comercial de anhídrido maleico mediante la oxidación catalítica de hidrocarburos, es de importancia fundamental usar catalizadores que proporcionen altas conversiones de hidrocarburos en anhídrido maleico.

10

El anhídrido maleico se prepara convencionalmente mediante la oxidación de benceno; sin embargo, altos porcentajes de benceno convertido se pierden en forma de óxidos de carbono. Este proceso ocasiona un desperdicio innecesario, ya que dos átomos de carbono se oxidan a residuos inútiles.

15

La oxidación de 1,3-butadieno para producir anhídrido maleico, elimina este desperdicio. Este proceso ha sido efectuado antes en la técnica usando diversos catalizadores, por ejemplo la Patente de Alemania Occidental No. 1099111 describe la preparación de anhídrido maleico mediante la oxidación catalítica en fase vapor de hidrocarburos de 4 carbonos en presencia de catalizadores de la composición $AO_3-B_2O_5-M_2O_5-N_xO-R_2O$ (en la que A es Cr, Mo, W, ó U; B es V ó Nb; M es P, As, Sb ó Bi; N es Cu, Ag, Fe, Co ó Ni; R es Li, Na, K, Cs ó Rb; x es 1-2). La Patente de Estados Unidos No. 3.907.834 describe la preparación de anhídrido maleico a partir de n-butilenos, 1,3-butadieno, aldehído crotónico y furano en presencia de un catalizador que contiene antimonio, molibdeno, y un agente reductor seleccionado del grupo que consta de molibdeno, wolframio, magnesio, aluminio y níquel. La Patente Británica No. 1.157.117 describe la producción de anhídrido maleico a partir de un hidrocarburo alifático saturado que tiene 4 -

25

30

22038

1 -átomos de carbono en la molécula o un hidrocarburo alifá-
tico insaturado que tiene 4 ó 5 átomos en la molécula, en
presencia de un catalizador que comprende un óxido de mo-
libdeno y por lo menos otro óxido de estaño, antimonio, --
5 titanio, hierro o wolframio.

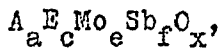
El objeto principal de la presente invención es pro-
porcionar un procedimiento para producir anhídrido malei-
co usando nuevos catalizadores con rendimientos mejorados
de anhídrido maleico y sub-productos residuales disminu-
10 dos.

Es otra ventaja de esta invención proporcionar un mé-
todo para preparar el nuevo y mejorado catalizador del ca-
rácter indicado.

SUMARIO DE LA INVENCION

15 Según la presente invención se ha descubierto un pro-
cedimiento para la preparación de anhídrido maleico, que
comprende poner en contacto una mezcla de un compuesto or-
gánico insaturado seleccionado del grupo que consta de n-
butilenos, 1,3-butadieno, aldehído crotónico y furano y
20 un gas que contiene oxígeno, con un catalizador, a una --
temperatura comprendida entre aproximadamente 250°C y --
600°C, bajo una presión comprendida entre aproximadamente
0,07 y 35 kg/cm² y en donde la proporción molar de oxíge-
no respecto al compuesto orgánico está comprendida entre
25 2:1 y 40:1, comprendiendo la mejora:

usar como catalizador un catalizador de fórmula --



en donde A es por lo menos un elemento seleccionado
del grupo que consta de niobio, zirconio, titanio y tánta-
30 lo;

1 E es un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrato de hidrazina, un metal finamente dividido de molibdeno, wolframio, magnesio, aluminio o níquel;

y en donde a es un número de 0,01 a 6;

5 c es un número de 0 a 0,2;

e y f son números de 1 a 9;

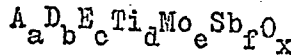
x es un número que satisface los requisitos de valencia de los otros elementos presentes;

10 y en donde al menos algo del molibdeno en el catalizador se mantiene en un estado de valencia inferior a +6; conteniendo facultativamente dicho catalizador uno o más elementos seleccionados del grupo que consta de litio, plata, cerio, cadmio, cobalto, arsénico, silicio, zinc, germanio, bismuto, rutenio, platino y uranio.

15 Se consiguen resultados máximos cuando el material de partida es 1,3-butadieno. Se obtienen resultados mejorados cuando el catalizador básico de antimonio-molibdeno está activado con elementos aislados de tántalo, zirconio, titanio o niobio pero, desde el punto de vista de beneficios óptimos y eficacia del catalizador, se prefiere incorporar al catalizador una combinación de titanio y niobio, o de titanio y zirconio, para mejorar la actividad del sistema catalítico básico.

20 Como se ha indicado, el catalizador empleado en la presente invención puede ser cualquier catalizador descrito mediante la fórmula anterior sin embargo los catalizadores preferidos están representados por la fórmula:

30



22038

1 en la que A es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consta de niobio, zirconio y tántalo;

5 D es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consta de cadmio, cobalto, arsénico, níquel, litio y cerio;

E es un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrato de hidrazina, un metal finamente dividido de molibdeno, wolframio, magnesio, aluminio o níquel;

donde a y d son números entre 0 y 3;

10 b es un número entre 0 y 1;

c es un número entre 0 y 0,2;

a + d no es cero;

e y f son números entre 1 y 9;

15 x es un número que satisface los requisitos de valencia de los otros elementos presentes;

y en donde al menos algo del molibdeno en el catalizador se mantiene en un estado de valencia inferior a + 6.

20 Se alcanzan resultados excelentes usando catalizadores en los que D es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consta de arsénico, litio y cerio. Se describen catalizadores de especial interés en donde a y d son números de 0,01 a 3 y en donde b es 0 a 0,5. Se observan resultados especialmente deseables usando catalizadores en los que a y d son números de 0,01 a 1,0 y b es -

25 cero.

También son preferidos en la invención aquellos catalizadores en que E se añade a los catalizadores al estado de molibdeno metálico. Después de preparar el catalizador este metal puede encontrarse presente, al menos parcialmente, en forma de un óxido o un óxido complejo. Los ca-

30

1 - catalizadores que se preparan usando molibdeno metálico son preferiblemente aquellos en que c es 0,001 a 0,2 y d y e son números de 2,0 a 8,0.

5 El método usado para preparar el catalizador de esta invención es crítico para el procedimiento de producción de anhídrido maleico. El método empleado se aparta de los procedimientos clásicos que llevan consigo técnicas de coprecipitación o impregnación y preferiblemente lleva consigo poner en contacto el compuesto que contiene molibdeno hexavalente con una cantidad controlada de un agente reductor. Mediante el procedimiento preferido de la invención, un compuesto que contiene molibdeno hexavalente, preferiblemente trióxido de molibdeno, heptamolibdato de amonio o una de sus mezclas, en una suspensión acuosa, es reducido previamente de un modo controlado con lo que por lo menos algo del molibdeno se reduce a un estado de valencia inferior a +6 antes de mezclar el compuesto que contiene molibdeno hexavalente con el trióxido de antimonio. Por ejemplo, una mezcla de trióxido de molibdeno y heptamolibdato de amonio puede ponerse en contacto con una cantidad dada de polvo de molibdeno metálico para efectuar un cierto grado de reducción y reproducible. Puede emplearse un amplio rango de agentes reductores para efectuar la reducción deseada. Ejemplos representativos de agentes reductores fuertes incluyen metales finamente divididos o coloidales de molibdeno, wolframio, magnesio, aluminio o níquel e hidrato de hidrazina. Son ejemplos representativos de agentes reductores débiles óxidos y sales de antimonio de valencia inferior y otros óxidos metálicos o sales que contienen metales en sus estados

1 -de oxidación inferiores. Cuando se emplean metales pulve-
rulentos, la cantidad de metal que se hace reaccionar es-
tá comprendida entre 0,01 y 0,2 átomos por mol del molib-
deno hexavalente presente.

5 Un método de preparación del catalizador consiste en
calentar a reflujo una suspensión acuosa de trióxido de --
antimonio, trióxido de molibdeno y/o heptamolibdato de ---
amonio, y compuestos que contiene los elementos activado-
res respectivos, durante un período de media hora a 16 ho-
10 ras. La cantidad de agua presente en solución puede es-
tar comprendida entre 500 y 2000 ml por mol del molibdeno
presente. Durante este período la suspensión se obscure-
ce. Se elimina agua de la suspensión mediante evaporación
hasta que se obtiene un material espeso homogéneo que al
15 desecar a 110-130°C durante la noche se presenta como un
sólido de color azul oscuro-verde, o azul-gris. Se tie-
ne la hipótesis de que el color más oscuro que se desa---
rolla en el catalizador es el resultado de la reducción
de molibdeno, al menos en parte, a un estado de oxidación
20 inferior en la reacción de oxidación reducción que ocurre
entre el molibdeno hexavalente y el antimonio trivalente.

Aun cuando preferiblemente el compuesto que contiene
molibdeno hexavalente se reduce previamente antes de la -
reacción con trióxido de antimonio, se alcanzan resulta---
25 dos beneficiosos haciendo reaccionar el compuesto que con-
tiene molibdeno hexavalente con trióxido de antimonio, se
guido por reacción con el agente reductor, o haciendo --
reaccionar los tres componentes juntamente seguido por la
adición de compuestos que contienen los respectivos ele---
30 mentos activadores.

1

El catalizador puede ser activado calcinándole en --
aire a una temperatura de aproximadamente 350°C a 700°C --
durante un período de hasta cinco horas o más. Mediante
el procedimiento preferido de la invención, el cataliza--
5 dor no se calcina antes de ser hecho reaccionar con el hi
drocarburo deseado. El hidrocarburo que se hace reaccio--
nar puede ser n-butilenos, 1,3-butadieno, aldehido crotó--
nico, furano o una mezcla de los mismos. Se prefiere el
uso de 1,3-butadieno o de una mezcla de hidrocarburos que
10 son producidos en corrientes de refinerías. El oxígeno --
molecular se añade del modo más conveniente como aire, pe
ro también son adecuadas corrientes sintéticas que contie
nen oxígeno molecular. Además del hidrocarburo y del oxí
geno molecular pueden añadirse otros gases a la carga --
15 reaccionante. Por ejemplo, puede añadirse a los reacti--
vos vapor de agua o nitrógeno.

15

20

La proporción de los reactivos puede variar amplia--
mente y no es crítica. La proporción del hidrocarburo --
respecto al oxígeno molecular puede estar comprendida en
entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30 moles de oxíge
no por mol de hidrocarburo. Las proporciones de oxígeno
preferidas están comprendidas entre aproximadamente 4 y
aproximadamente 20 moles por mol de hidrocarburo.

25

La temperatura de reacción puede variar ampliamente
y depende del hidrocarburo y del catalizador empleados en
particular. Normalmente, se emplean temperaturas de apro
ximadamente 250°C a aproximadamente 600°C, prefiriéndose
temperaturas comprendidas entre 325°C y 480°C.

30

El catalizador puede ser usado solo o puede emplear--
se un soporte. Los soportes adecuados incluyen sílice, --

22038

1 -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.

5 Los catalizadores se usan convenientemente en un --
reactor de lecho fijo usando tabletas, aglomerados o for-
mas semejantes o en un reactor de lecho fluidizado usando
un catalizador que tiene preferiblemente un tamaño de par-
tícula de menos de aproximadamente 300 micras. El tiempo
de contacto puede ser tan bajo como una fracción de segun-
do o tan alto como 50 segundos. La reacción puede ser --
10 efectuada a presión atmosférica, superior a la atmosféri-
ca o inferior a la atmosférica.

15 Se obtienen resultados excelentes usando un cataliza-
dor recubierto que consta esencialmente de un material de
soporte inerte que tiene un diámetro de 20 micras por lo
menos y una superficie exterior y un recubrimiento conti-
nuo de dicho catalizador activo sobre dicho soporte iner-
te que se adhiere fuertemente a la superficie externa de
dicho soporte.

20 Mediante el uso de estos catalizadores recubiertos -
en la reacción para producir anhídrido maleico, tiene lu-
gar un desprendimiento de calor muy pequeño, lo que permí-
te un mejor control de la reacción. Se ponen de manifiesto
altos rendimientos con un solo pase y se obtiene la --
25 eliminación de sub-productos indeseables.

30 El catalizador recubierto especial consiste en un ma-
terial de soporte interno que tiene una superficie exter-
na y un recubrimiento del material catalítico activo sobre
esta superficie externa. Estos catalizadores pueden ser --
preparados mediante cierto número de métodos diferentes.

1 El material de soporte para el catalizador forma el
núcleo interno del catalizador. Este es un soporte esen-
cialmente inerte y puede tener substancialmente cualquier
5 tamaño de partícula, aun cuando se prefiere un diámetro -
superior a 20 micras. Son especialmente preferidos en la
presente invención para usar en un reactor comercial, - -
aquellos soportes que son esféricos y que tienen un diáme-
tro de aproximadamente 0,2 cm a aproximadamente 2 cm. --
Ejemplos adecuados de materiales de soporte esencialmente
10 inertes incluyen: Alundum, sílice, alúmina, alúmina-sílice,
carburo de silicio, óxido de titanio y óxido de zirconio.
Son especialmente preferidos entre estos soportes -
Alundum, sílice, alúmina y alúmina-sílice.

15 Los catalizadores pueden contener esencialmente cua-
lesquiera proporciones de soporte y material catalítica-
mente activo. Los límites de estas relaciones vienen fi-
jados únicamente por la capacidad relativa del cataliza-
dor y del material de soporte para acomodarse uno a otro.
20 Los catalizadores preferidos contienen entre aproximada-
mente 10 y aproximadamente 100 por ciento en peso de mate-
rial catalíticamente activo basado en el peso del sopor-
te.

25 La preparación de estos catalizadores recubiertos ---
puede ser efectuada mediante técnicas diversas. El méto-
do básico de preparar estos catalizadores es humedecer ---
parcialmente el material de soporte con un líquido. El -
soporte no debe ser humedecido sobre la superficie exter-
na de la masa total. Debe aparecer como seco al tacto. -
Si el soporte está húmedo, entonces el material catalíti-
co activo puede aglomerarse en agregados separados cuando
30

1 -se intenta el recubrimiento del soporte. Estos soportes
parcialmente húmedos se ponen en contacto después con un
polvo del material catalíticamente activo y la mezcla se
5 agita suavemente hasta que se forma el catalizador. La -
agitación suave se efectúa del modo más conveniente colo-
cando el soporte parcialmente húmedo en un tambor o cuba
giratorios y añadiendo el material catalítico activo. Es
to se hace muy económicamente.

10 Usando los catalizadores de la invención en la prepa-
ración de anhídrido maleico, se obtienen rendimientos ex-
celentes en una reacción conveniente con bajas cantidades
de sub-productos.

REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplos comparativos A a F y Ejemplos 1 a 43:

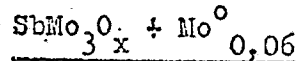
15 Preparación de anhídrido maleico usando catalizadores que
contienen activadores de la Invención, comparado con el -
uso de catalizadores básicos.

20 Se construyó un reactor de lecho fijo de 20 cc con -
un tubo de acero inoxidable de 1,3 cm de diámetro interior
provisto de un aislamiento térmico axial de 0,3 cm en to-
da la longitud. Catalizadores preparados como se ha des-
crito antes fueron cargados al reactor y calentados a la
temperatura de reacción, y se hizo reaccionar con aire --
1,3-butadieno en las proporciones especificadas en las TA
25 BLAS I a V durante un tiempo aparente de contacto de 3 a
4 segundos. Los ácidos utilizables totales fueron recupe-
rados y analizados. Se determinó el anhídrido maleico me-
diante titulación potenciométrica.

1

Ejemplo Comparativo A y Ejemplos 1 a 10

Los catalizadores fueron preparados como sigue:

Ejemplo Comparativo A

5

Se preparó una suspensión que estaba constituida por 72,0 gramos de trióxido de molibdeno (verde Baker), 0,96 gramos de polvo de molibdeno metálico (Sylvania) y 1000 ml de agua destilada. Esta suspensión acuosa se calentó a reflujo durante dos horas seguido por la adición de -- 24,27 gramos de trióxido de antimonio; la mezcla resultante se calentó a reflujo una hora más, se evaporó hasta obtener una pasta espesa, se secó durante la noche a 110°C - 130°C y se molió y tamizó hasta obtener un tamaño de 0,595 a 0,841 mm.

10

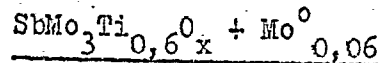
15

Ejemplos 1 a 39 - Reacción de 1,3-butadieno usando diversos catalizadores de la invención.

Ejemplo 1 a 10

Se emplearon catalizadores de la invención para preparar anhídrido maleico a partir de 1,3-butadieno del modo mostrado en el Ejemplo Comparativo A. Los catalizadores para estos experimentos fueron preparados como sigue:

20

Ejemplo 1

25

Se preparó una suspensión que estaba constituida por 72,0 gramos de trióxido de molibdeno, 0,96 gramos de polvo de molibdeno metálico, 7,98 gramos de dióxido de titanio de calidad pigmento (Dupont) y 1000 ml de agua destilada. Esta suspensión acuosa se calentó a reflujo durante dos horas seguido por la adición de 24,27 gramos de --

30

1 trióxido de antimonio; la mezcla resultante se calentó a
 reflujo durante una hora más, se evaporó hasta obtener --
 una pasta espesa, se secó durante la noche a 110-130°C, y
 se molió y tamizó hasta obtener un tamaño de 0,595 - 0,841
 5 mm.

Ejemplos 2 y 3

Se prepararon catalizadores de las fórmulas - - -
 $SbMo_3Ti_{0,3}O_x + Mo^0_{0,06}$ y $SbMo_3Ti_{1,2}O_x + Mo^0_{0,06}$ del modo
 descrito en el Ejemplo 1 usando 3,99 gramos de dióxido de
 10 titanio anatasa o 15,96 gramos de dióxido de titanio ana-
 tasa, respectivamente.

Ejemplos 4 a 6

Del mismo modo descrito en el Ejemplo 1, se prepara-
 ron catalizadores de fórmulas $SbMo_3Nb_{0,6}O_x + Mo^0_{0,06}$,
 15 $SbMo_3Ta_{0,6}O_x + Mo^0_{0,06}$ y $SbMo_3Zr_{0,6}O_x + Mo^0_{0,06}$ reem-
 plazando el dióxido de titanio con 13,32 gramos de pentó-
 xido de niobio, 22,2 gramos de pentóxido de tántalo o 12,3
 gramos de dióxido de zirconio, respectivamente.

Ejemplo 7

20 Parte A. $SbMo_3Ti_{0,6}Nb_{0,1}O_x + Mo^0_{0,06}$

Se preparó una suspensión constituida por 72,0 gramos
 de trióxido de molibdeno, 0,96 gramos de polvo de molibde
 no metálico, 7,98 gramos de dióxido de titanio de area su
 25 perfiacial elevada, 2,22 gramos de pentóxido de niobio y -
 1000 ml de agua destilada. Esta suspensión acuosa se ca-
 lentó a reflujo durante dos horas seguido por la adición
 de 24,27 gramos de trióxido de antimonio; la mezcla resul
 tante se calentó a reflujo una hora más, se evaporó hasta
 obtener una pasta espesa, se secó durante el fin de sema-
 30

1 na a 110°C y se molió y tamizó hasta obtener un tamaño de 0,595 a 0,841 mm.

Parte B. 33% ($\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x + \text{Mo}^0_{0,06}$) + 66.2/3% de Alundum.

5 Se preparó un catalizador del modo descrito en la parte A, excepto que las partículas secas fueron molidas y tamizadas a un tamaño inferior a 0,297 mm, y se depositó en forma de capa sobre bolas de Alundum SA 5209 de tamaño comprendido entre 0,595 y 2,00 mm tomando 40 gramos de Alundum, humedeciendo parcialmente el Alundum con 3,6
10 gramos de agua y añadiendo 20 gramos de catalizador activo preparado anteriormente, en 5 porciones iguales. Durante y después de cada adición, el Alundum se volteó en un recipiente de vidrio. El polvo se depositó uniformemen-
15 te sobre la superficie del Alundum y se secó el producto final. Se obtuvo un catalizador recubierto uniforme, duro, que estaba constituido por el soporte de Alundum con el recubrimiento continuo, fuertemente adherente, del catalizador activo. El catalizador se secó después en un
20 horno a 110°-130°C durante 16 horas.

Ejemplos 8 a 10

Del mismo modo descrito en el Ejemplo 7, Parte A, se prepararon catalizadores de fórmulas $\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_x + \text{Mo}^0_{0,06}$, $\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{As}_{0,1}\text{O}_x + \text{Mo}^0_{0,06}$ y $\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_x + \text{Mo}^0_{0,06}$, reemplazando el pentóxido de niobio por 2,05 gramos de dióxido de zirconio (Zr Corp. of America), 1,65 gramos de trióxido arsenioso o 2,87 gramos de dióxido de cerio, respectivamente.

30

22038

1 Ejemplos comparativos B y C y Ejemplos 11 a 37

Los resultados de los experimentos en la oxidación de 1,3-butadieno para producir anhídrido maleico se muestran en las Tablas I a IV que figuran seguidamente. Los resultados se establecen en términos de conversión por pa se, que se define como

$$\frac{\text{Gramos de carbono como anhídrido maleico}}{\text{Gramos de carbono como material orgánico de partida}} \times 100$$

10 Del modo anteriormente descrito, pueden utilizarse eficazmente catalizadores de la invención en la oxidación de furano, n-butilenos y aldehído crotónico.

15

20

25

30

TABLA I

Resultado de los Catalizadores de la Invención Comparados con Catalizadores a Base de Sb-Mo en la preparación de anhídrido maleico

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Proporción molar de la carga		Conversión por pase, %	
			Baño	Lecho	Aire/BD	Acido Total
Comp. B	$SbMo_3O_x + MoO_3$	369	383	25,12	68,79	63,93
Comp. C	$SbMo_3O_x + MoO_3$	387	407	25,51	66,82	61,13
11	$SbMo_3Ti_0,3O_x + MoO_3$	371	389	27,28	73,61	70,91
12	$SbMo_3Ti_0,6O_x + MoO_3$	371	381	26,39	73,45	70,09
13	$SbMo_3Ti_0,6O_x + MoO_3$	399	413	26,55	75,10	71,45
14	$SbMo_3Ti_1,2O_x + MoO_3$	372	385	27,02	74,34	71,07
15	$SbMo_3Nb_0,6O_x + MoO_3$	371	390	27,69	74,86	71,74
16	$SbMo_3Ta_0,6O_x + MoO_3$	373	389	27,09	78,70	74,70
17	$SbMo_3Zr_0,6O_x + MoO_3$	372	385	29,49	76,64	72,61

TABLA II

Preparación de Anhidrido Maleico a partir de 1,3-Butadieno usando el catalizador $SbMo_3Ti_{0,6}Zn_{0,1}O_x + MoO_3$

Ejemplo	Temp. °C Baño	Lecho	Proporción molar de la carga Aire/BD	Conversión por pase, %		Horas en corriente
				Acido Total	AMM	
18	396	404	29,60	75,50	72,25	17,5
19	406	417	30,22	75,07	72,29	18,1
20	396	404	32,71	80,82	78,06	134,2
21	387	401	31,80	81,08	77,98	136,8
22	381	391	32,26	76,43	74,49	138,5

TABLA III

Preparación de Anhídrido Maleico a partir de 1,3-Butadieno usando el catalizador $SbMo_3Ti_{0,6}Nb_{0,1}O \pm MoO_3$

Ejemplo	Temp.ºBañ	Temp.ºLecho	Proporción molar de carga		Conversión por pase, %		Horas en corriente
			Aire/BD	Acido Total	AAM	AAM	
23	385	396	31,34	76,48	73,21	17,8	
24	386	395	27,71	75,23	72,36	20,3	
25	392	404	30,21	76,69	73,48	22,0	
26	392	403	32,05	81,52	78,0	38,5	
27	400	416	31,19	78,0	75,73	40,8	
28	392	409	30,40	78,18	75,93	43,8	
29	388	400	31,58	80,57	77,85	60	
30 [‡]	387	394	84,72	80,81	78,61	63,7	
31	387	406	22,12	74,61	70,57	65,4	
32	384	399	33,03	80,08	75,67	131,5	

[‡] tiempo de contacto 1,24 segundos

TABLA IV

Preparación de anhídrido maleico a partir de 1,3-Butadieno. Diversos catalizadores de la invención

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Proporción molar de la carga		Conversión por pase, %	
		Baño	Lecho	Aire/BD	Acido Total	Acido Total	AAM
33	$\text{SbMo}_3\text{Ti}_0,6\text{Nb}_0,1\text{O}_x + \text{Mo}^0$ (recubierto)	402	406	37,22	79,41	79,41	76,38
34	$\text{SbMo}_3\text{Ti}_0,6\text{Nb}_0,1\text{O}_x + \text{Mo}^0$ (recubierto)	412	416	36,88	77,73	77,73	75,11
35	$\text{SbMo}_3\text{Ti}_0,6\text{As}_0,1\text{O}_x + \text{Mo}^0$	412	426	28,61	78,37	78,37	74,90
36	$\text{SbMo}_3\text{Ti}_0,6\text{As}_0,1\text{O}_x + \text{Mo}^0$	410	419	72,48	75,37	75,37	72,58
37	$\text{SbMo}_3\text{Ti}_0,6\text{Ce}_0,1\text{O}_x + \text{Mo}^0$	385	404	28,2	75,33	75,33	73,17

1

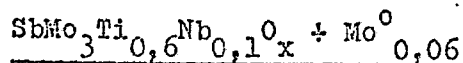
Ejemplos 38 a 43

5

Los catalizadores $\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Nb}_{0,1}\text{x} + \text{Mo}^0_{0,06}$ y $\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{x} + \text{Mo}^0_{0,06}$ fueron preparados usando una mezcla de trióxido de molibdeno y heptamolibdato de amonio. Los resultados experimentales que muestran la oxidación de 1,3-butadieno en presencia de estos catalizadores, aparecen en la Tabla V.

Estos catalizadores fueron preparados del siguiente modo.

10

Ejemplo 38

15

Se preparó una suspensión que estaba constituida por 54,0 gramos de trióxido de molibdeno, 22,07 gramos de heptamolibdato de amonio, 0,96 gramos de polvo de molibdeno metálico, 7,98 gramos de dióxido de titanio de calidad de pigmento, 2,22 gramos de pentóxido de niobio y 1000 ml de agua destilada. Esta suspensión acuosa se calentó a reflujo durante dos horas seguido por la adición de 24,27 gramos de trióxido de antimonio; la mezcla resultante se calentó a reflujo una hora más, se evaporó hasta obtener una pasta espesa, se secó durante el fin de semana a 110°C, y se molió y tamizó hasta un tamaño de 0,595 a 0,841 mm.

20

Ejemplo 39

25

Del mismo modo descrito en el Ejemplo 38, se preparó un catalizador de fórmula $\text{SbMo}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,1}\text{x} + \text{Mo}^0_{0,06}$ reemplazando el pentóxido de niobio por 2,05 gramos de dióxido de zirconio.

30

22038

TABLA V

Efecto de usar una mezcla de trióxido de molibdeno y heptamolibdato de amonio en la preparación de catalizadores de la invención

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Proporción molar de la carga		Conversión por pase, %	Horas en corriente
			Baño Lecho	Aire/BD		
40	$SbMo_3Ti_0,6Nb_0,1O_x + Mo_0,06$	360	371	30,04	78,86	74,67
41	$SbMo_3Ti_0,6Nb_0,1O_x + Mo_0,06$	372	382	30,53	82,12	77,98
42	$SbMo_3Ti_0,6Zr_0,1O_x + Mo_0,06$	371	388	34,8	80,23	76,3
43	$SbMo_3Ti_0,6Zr_0,1O_x + Mo_0,06$	385	403	35,4	83,35	78,7

1

5

REIVINDICACIONES

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 de preparación de anhídrido maleico, que comprende poner en contacto una mezcla de un compuesto orgánico insaturado seleccionado del grupo que consta de n-butilenos, 1,3-butadieno, aldehído crotonico y furano, y un gas que contiene oxígeno, con un catalizador, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 250°C y 600°C, bajo una presión comprendida entre aproximadamente 0,07 y 35 kg/cm², y en donde la proporción molar de oxígeno respecto a compuesto orgánico está comprendida entre 2:1 y 40:1, comprendiendo la mejora: usar

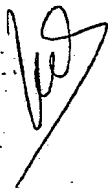
20

como catalizador un catalizador de fórmula $A_a D_b E_c Ti_d Mo_e Sb_f O_x$ en donde A es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consta de niobio, zirconio, y tántalo; D es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consta de cadmio, cobalto, arsénico, níquel, litio y cerio; E es un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrato de hidrazina, un metal finamente dividido de molibdeno, wolframio,

25

30

20048



1 ~~magnesio~~, aluminio o níquel; y en donde a y d son números
entre 0 y 3; b es un número de 0 a 1; c es un número de 0
a 0,2; a + d no es cero; e y f son números de 1 a 9; x es
5 un número que satisface los requisitos de valencia de los
otros elementos presentes; y en donde por lo menos parte
del molibdeno en el catalizador se mantiene en un estado
de valencia inferior a +6.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que se hace reaccionar 1,3-butadieno.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que A es niobio.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,
en el que A es tántalo.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que A es zirconio.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que D es por lo menos un elemento seleccionado del
grupo que consta de arsénico, litio y cerio.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que a y d son números comprendidos entre 0,01 y 3.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que b es 0 a 0,5.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que a y d son números de 0,01 a 1,0 y b es cero.

25 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que la temperatura está comprendida entre 325°C y
480°C.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que E se añade al catalizador como molibdeno metálico.

30 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª,

1 en el que c es 0,001 a 0,2 y e y f son números de 2,0 a 8,0.

13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12^a,
en el que el catalizador contiene titanio y zirconio.

5 14^a.- Un procedimiento según la reivindicación
13^a, en el que el catalizador es $SbMo_3Ti_{0,6}Zr_{0,1}O_x + Mo^0_{0,06}$.

15^a.- Un procedimiento según la reivindicación
12^a, en el que el catalizador contiene titanio y niobio.

10 16^a.- Un procedimiento según la reivindicación
15^a, en el que el catalizador es $SbMo_3Ti_{0,6}Nb_{0,1}O_x + Mo^0_{0,06}$.

17^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a,
en el que se emplea en la preparación del catalizador una
mezcla de trióxido de molibdeno y heptamolibdato de amo-
nio.

15 18^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a,
en el que el catalizador se prepara calentando a reflujo
una mezcla acuosa de heptamolibdato de amonio, trióxido
de molibdeno y un agente reductor.

19^a.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE PREPARACION
DE ANHIDRIDO MALEICO".

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

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

25

Madrid, 08.MAY.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

30

20048

jga