

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la Invención

Esta invención se refiere a un método para preparar catalizadores útiles en la fabricación de anhídridos de ácidos dicarboxílicos por oxidación de hidrocarburos. Más particularmente, la invención está dirigida a la preparación de catalizadores adecuados para producir anhídrido maleico a partir de n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno o mezclas de los mismos.

5

10

Descripción de la Técnica Anterior

La preparación de catalizadores de óxidos que comprenden vanadio y fósforo para uso en una oxidación en fase de vapor de una alimentación hidrocarburada es conocida en la técnica. Se han propuesto diversos catalizadores en los que, durante la etapa de preparación del catalizador, el vanadio pentavalente existente en el catalizador se reduce a un estado de valencia inferior a +5 utilizando un agente reductor. Los métodos convencionales de preparación de los catalizadores implican combinar un compuesto de vanadio, un compuesto de fósforo, y cuando se especifica, compuestos de elementos promotores en un medio reductor ácido en condiciones que proporcionan vanadio en un estado de valencia inferior a +5 para formar un precursor del catalizador, térmicamente convertible en un catalizador de óxido o un catalizador complejo de óxido; recuperar el precursor del catalizador; y calcinar el precursor del catalizador a una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 600°C durante al menos dos horas. Los agentes reductores empleados son usualmente soluciones de ácidos minerales, particularmente ácido clorhídrico y ácido fosforoso, o agentes reduc-

15

20

25

30

1 tores orgánicos, especialmente ácido oxálico. Por ejemplo,
la Patente de EE.UU. Nº 3.985.775, concedida a Harrison y
otros, describe la oxidación de n-butano utilizando un cata-
lizador mixto vanadio-fósforo que se prepara disolviendo
5 pentóxido de vanadio en ácido clorhídrico concentrado y añ-
diendo ácido fosfórico al 85% a la solución resultante pa-
ra dar una relación de fósforo a vanadio de 0,5:1,0 (pefe-
riblemente 1,2:1,0). La solución resultante se concentra
luego por calentamiento para dar una suspensión acuosa es-
10 pesa con 50% de sólidos, y se seca después hasta peso cons-
tante a 150°C; el dihidrato producido se encuentra preferi-
blemente o se convierte en forma de partículas para su tra-
tamiento en la subsiguiente transición de fase. La Patente
de EE.UU. Nº 3.975.300, concedida a Burress y otros, ense-
15 ña el uso de agentes reductores orgánicos, tales como gli-
col, sacarosa, etilenglicol, y propilenglicol, en la prepa-
ración de catalizadores complejos vanadio-fósforo. La Pa-
tente de EE.UU. Nº 4.002.650, concedida a Bremer y otros,
describe la oxidación de n-butano utilizando un catalizador
20 de la fórmula $V_{0,5-3}P_{0,5-3}U_{0,1-0,5}x$. La preparación pre-
ferida del catalizador implica el calentamiento a reflujo
de una mezcla de pentóxido de vanadio, ácido clorhídrico
concentrado, y acetato de uranilo. A esta mezcla se añade
ácido fosfórico al 85%. La mezcla se evapora a la presión
25 atmosférica, se seca a 110°C y se activa por calentamiento
en corriente de aire a 482°C durante 16 horas. La Patente
de EE.UU. Nº 3.888.886, concedida a Young y otros, descri-
be la oxidación de n-butano utilizando un catalizador com-
plejo vanadio-fósforo-oxígeno que tiene una relación atómi-
ca fósforo-vanadio de 0,5:2, activado o modificado con cier-
30

060678

1 tos metales de transición, preferiblemente zirconio, cromo,
-hierro o hafnio. Estos catalizadores se preparan calentando
a reflujo una mezcla de reacción de óxido de vanadio, ácido
5 fosfórico, un haluro de hidrógeno (usualmente ácido clorhí-
drico) y un compuesto de un metal activador especificado.
La Patente de EE.UU. Nº 4.018.709 describe la oxidación en
fase de vapor de hidrocarburos de cadena lineal de 4 áto-
mos de carbono utilizando catalizadores que contienen vana-
dio, fósforo, uranio o wolframio o una mezcla de elementos
10 seleccionados de entre zinc, cromo, uranio, wolframio, cad-
mio, níquel, boro y silicio. Preferiblemente, el complejo
catalítico contiene también un metal alcalino o un metal
alcalinotérreo, especialmente litio, sodio, magnesio o ba-
rio, como componentes activos. Los catalizadores se prepa-
15 ran en una solución de ácido clorhídrico al 37%. La Paten-
te de EE.UU. Nº 3.980.585, concedida a Kerr y otros, descri-
be la preparación de anhídrido maleico a partir de hidro-
carburos de cadena lineal de 4 átomos de carbono en presen-
cia de un catalizador que contiene vanadio, fósforo, cobre,
20 oxígeno, telurio o una mezcla de telurio y hafnio o uranio.
El procedimiento puede conducirse también en presencia de
un catalizador que contiene vanadio, fósforo, cobre, al me-
nos uno de entre Te, Zr, Ni, Ce, W, Pf, Ag, Mn, Cr, Zn, Mo,
Re, Sm, La, Hf, Ta, Th, Co, U, Sn y opcionalmente un elemen-
25 to de los Grupos IA ó IIA. Esta patente ilustra el uso de
ácido oxálico en la preparación. La Patente de EE.UU. Nº
4.016.105 ilustra la preparación de un catalizador complejo
V-P en una solución acuosa de ácido fosfórico utilizando un
ácido o aldehído orgánico y alcohol secundario como agentes
30 reductores.

1 La Patente de EE.UU. Nº 3.907.835 concedida a Ko-
bylinski describe la producción de anhídrido maleico a par-
tir de benceno, buteno, butadieno, butanol-2 ó pentanal-2
5 utilizando un catalizador de la fórmula $U_{1-3}O_{6-16}P_{1-4}H_{O-4}$,
y que contiene opcionalmente vanadio. Cuando está presente
vanadio, el catalizador se prepara por mezcla de una sal de
uranio anhídrico con oxalato de vanadilo (la relación de vana-
dio a uranio es de 0,1:1 a 0,1:2) y adición de suficiente
10 ácido fosfórico concentrado para dar una relación de ura-
nio a fósforo de 0,2:1 a 2:1, en relación molar, y una re-
lación de fósforo a oxígeno de 0,1:1 a 0,35:1 para precipi-
tar el catalizador, el cual se seca a 29°C-140°C y se ca-
lienta a 420°C-500°C. El contenido de vanadio de este ca-
talizador es preferiblemente de 6 a 40 por ciento en peso.
15 La sal anhídrica de uranio es especialmente un fosfato prepa-
rado por adición de una base a una solución acuosa de nitra-
to de uranio en ácido fosfórico concentrado y secado y cal-
cificación para obtener el precipitado catalítico.

20 De interés particular es la Patente de EE.UU. Nº
3.977.998 concedida a Freerks y otros, que describe la oxi-
dación de n-butano en presencia de un catalizador complejo
fósforo-vanadio-oxígeno, en el que la relación atómica de
fósforo a vanadio es 1-2:2-1, preparándose el catalizador
por (a) contacto de un compuesto de vanadio y un compuesto
25 de fósforo en solución ácida que contiene un agente reduc-
tor en condiciones que proporcionen al menos 50 por ciento
de los átomos de vanadio en forma tetravalente; (b) separa-
ción del precursor del catalizador preparado y (c) calcina-
ción del precursor del catalizador a 350°C-660°C durante al
30 menos dos horas, comprendiendo la mejora el hecho de que la
060678

1 calcinación se efectúa en una atmósfera inerte. El agente
reductor puede ser un ácido constituido por un haluro de
hidrógeno o ácido oxálico, pero preferiblemente es una mez-
cla de ácido fosfórico que contiene suficiente ácido fosfo-
5 roso para reducir el V^{+5} . Los precursores de catalizador
preferidos tienen una relación atómica de fósforo a vana-
dio de 1:1 a 1,5:1, especialmente 1:1 a 1,2:1. En esta pa-
tente se ilustra el uso de un catalizador de la fórmula
 $P_{1,05}V_{10}$ preparado por digestión de pentóxido de vanadio
10 en una mezcla de agua, ácido fosfórico al 85% y ácido fos-
foroso al 99,4%. Esta mezcla se calentó a 100°C en un auto-
clave que se cerró luego herméticamente; la mezcla se ca-
lentó durante 3 horas a 145°C y el precursor del cataliza-
dor sólido se recogió y se empastó en 20 por ciento en pe-
15 so de agua. La masilla viscosa se extruyó a través de una
matriz de 0,35 cm de diámetro y se cortó en pastillas, des-
pués de lo cual se secó al aire y se calentó a 125°C. Las
pastillas se calentaron en un horno de mufla a 350°C duran-
te una hora y luego a 375°C durante una hora más. El aire
20 existente en el interior del horno se reemplazó por nitró-
geno gaseoso, y la temperatura se elevó a 500°C durante un
período de cinco horas. El catalizador se enfrió rápidamen-
te a la temperatura ambiente bajo nitrógeno gaseoso y po-
seía un 93 por ciento de los átomos de vanadio en forma de
25 V^{+4} .

La totalidad de estas enseñanzas de la técnica
anterior han fracasado en el intento de lograr los resulta-
dos deseables obtenidos por el uso de la presente invención.
La actividad y la calidad de los catalizadores preparados
30 utilizando métodos convencionales de la técnica anterior son

1 diversas, porque los catalizadores que contienen vanadio y
fósforo son especialmente sensibles a su modo de prepara-
ción. Utilizando la presente invención, se obtienen cata-
lizadores reproducibles de actividad y selectividad mejora-
5 das.

RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención propor-
cionar un procedimiento mejorado para la oxidación en fase de
vapor de n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno o mezclas de
10 los mismos a anhídrido maleico.

Es un objeto adicional de esta invención propor-
cionar un método para preparar un catalizador que compren-
de óxidos de vanadio y fósforo.

De acuerdo con la presente invención, se ha descu-
15 bierto un procedimiento para la preparación de anhídrido
maleico por la oxidación de n-butano, n-buteno, 1,3-buta-
dieno o mezclas de los mismos con oxígeno molecular en fa-
se de vapor a una temperatura de reacción de 250°C a 600°C
en presencia de un catalizador que comprende los óxidos
20 mixtos de vanadio y fósforo, caracterizado por la mejora
en la que el catalizador se prepara por las siguientes ope-
raciones:

(a) formación de una suspensión de óxidos de un
25 compuesto de vanadio que contiene vanadio pen-
tavalente y un agente reductor inorgánico exen-
to de ácidos minerales capaz de reducir dicho
vanadio pentavalente a un estado de valencia
inferior a +5;

(b) mezcla de un compuesto de fósforo que contiene
30 fósforo pentavalente con dicha suspensión acuo-

1

sa espesa de la etapa (a);

5

(c) calentamiento de dicha suspensión acuosa espesa de la etapa (b) a una temperatura de al menos 120°C bajo la presión autógena a fin de impedir una evaporación sustancial del agua contenida en dicha suspensión espesa;

10

(d) separación del agua de la suspensión espesa de la etapa (c) para formar un catalizador seco; y
(e) calcinar el catalizador seco a una temperatura de 250°C a 600°C en presencia de un gas que contiene oxígeno.

15

Se observan resultados efectivos cuando el catalizador está basado exclusivamente en vanadio, fósforo y oxígeno pero, desde el punto de vista de los beneficios óptimos y la efectividad óptima del catalizador, se prefiere que se incorpore uranio en dicho catalizador para mejorar la actividad del sistema catalítico base. Activadores adicionales pueden seleccionarse del grupo constituido por elementos de los Grupos I(B) a VI(B), VIII, Lantánidos, actínidos, y I(A) a VI(A), con exclusión de los elementos H, N, O, C, Fr, Ra, y Po. Catalizadores de interés particular están constituidos por los elementos vanadio, fósforo, uranio, oxígeno, y opcionalmente al menos uno de Ta, Ce, Cr, Mn, Co, Cu, Sb, Fe, Bi, W, Mo, Hf, Zr, Th, un metal alcalino-térreo y un metal alcalino. De estos elementos promotores, se prefieren Ta, Ce, Mn, Co, Sb, Fe, Bi, W y Mo. Pueden obtenerse resultados excelentes utilizando catalizadores que tienen una relación atómica de fósforo a vanadio de 0,1:10 a 10:0,1. Se observan resultados especialmente deseables utilizando catalizadores en los que la relación atómica de

30

060678

1 fósforo a vanadio es 0,5:3 a 3:0,5.

5 El método empleado en la preparación del catalizador es crítico para el procedimiento de producción de anhídrido maleico. Se obtienen conversiones máximas en anhídrido maleico si el material de partida es n-butano ó n-butenos. Esencialmente todo el producto obtenido en este procedimiento es anhídrido maleico, detentándose sólo pequeñas cantidades de ácidos inferiores.

10 El método empleado en la preparación del catalizador se aparta de los procedimientos clásicos que implican reducir el vanadio contenido en el catalizador a un estado de valencia inferior a +5 utilizando un ácido, tal como un ácido de haluro de hidrógeno o un ácido orgánico, en particular ácido clorhídrico o ácido oxálico, como agente reductor.

15 Por el procedimiento preferido de la invención un compuesto que contiene vanadio pentavalente en una suspensión acuosa se pre-reduce de un modo controlado de tal modo que al menos algo del vanadio se reduce a un estado de valencia inferior a +5 antes de mezclar el compuesto que contiene

20 vanadio pentavalente con un compuesto que contiene fósforo pentavalente, seguido por calentamiento de la mezcla acuosa a una temperatura elevada de al menos 120°C, preferiblemente 120°C a 250°C, bajo la presión autógena. Compuestos de vanadio adecuados que contienen vanadio pentavalente incluyen:

25 pentóxido de vanadio o sales de vanadio, tales como metavanadato de amonio, y oxitrihaluros de vanadio; sin embargo, se prefiere el pentóxido de vanadio. Compuestos de fósforo adecuados que contienen fósforo pentavalente incluyen: ácido fosfórico, pentóxido de fósforo, o perhaluros de fósforo, tales como pentacloruro de fósforo; sin embargo,

30

1 se prefieren ácido fosfórico y pentóxido de fósforo.

Ejemplos representativos de agentes reductores adecuados incluyen hidrazina, hidrato de hidrazina, amoníaco, hidruros, tales como borohidruro de sodio, o metales finamente divididos o coloidales tales como molibdeno, wolframio, magnesio, aluminio, o níquel. Cuando se emplean metales en polvo, la cantidad de metal que reacciona está comprendida entre 0,01 y 5 átomos por mol del vanadio pentavalente presente. Debe entenderse que de acuerdo con la presente invención los agentes reductores adecuados no incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido fosforoso y ácidos de haluros de hidrógeno, o agentes reductores orgánicos, tales como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido ascórbico, ácido málico, glicol, sacarosa, etilenglicol, y propilenglicol, aldehidos, tales como formaldehído y acetaldehído, o un alcohol secundario tal como etanol.

Un procedimiento especialmente preferido de la invención implica calentar a reflujo una suspensión acuosa espesa de un compuesto de vanadio que contiene vanadio pentavalente, un agente reductor, y al menos un compuesto que contiene los elementos activadores respectivos durante un período de 1/2 hora a 16 horas. La cantidad de agua presente en solución puede estar comprendida entre 500 y 2000 ml por mol de vanadio presente. Un compuesto que contiene fósforo pentavalente se pone en digestión en la suspensión acuosa espesa que contiene vanadio reducido, y la suspensión acuosa espesa resultante se calienta a una temperatura de al menos 120°C bajo la presión autógena. Preferiblemente, la suspensión acuosa espesa resultante se calienta

1 a una temperatura de 120°C a 300°C bajo una presión autó-
gena de 1,05 a 91,4 kg/cm² manométricos. Se prefiere espe-
cialmente calentar la suspensión espesa a una temperatura
de 130°C a 240°C bajo una presión autógena de 1,41 a 35,2
5 kg/cm² manométricos.

El calentamiento de la mezcla acuosa a temperatu-
ras elevadas bajo la presión autógena es crítico para la
invención. Se sostiene la hipótesis de que el problema en-
contrado en la reproducción de catalizadores utilizando las
10 vías preparatorias tradicionales de temperatura baja debe
atribuirse a la condensación en polifosfatos causada por
la evaporación de agua y catalizada posiblemente por el va-
nadio. Cuando los catalizadores de la invención se analiza-
ron por espectroscopía de difracción de rayos X, se obser-
15 vó que la formación de polifosfatos condensados se había
inhibido.

Un método reproducible para combinar los ingredien-
tes catalíticos comprende:

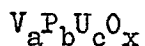
- 20 (a) calentar a reflujo una suspensión acuosa es-
pesa de óxido que contiene pentóxido de vana-
dio y un agente reductor inorgánico exento de
ácidos minerales capaz de reducir el vanadio
contenido en el pentóxido de vanadio a un es-
tado de valencia inferior a +5 para obtener
25 una suspensión acuosa espesa que contiene va-
nadio reducido;
- (b) mezclar ácido fosfórico con dicha suspensión
acuosa espesa que contiene vanadio reducido;
- (c) tratar en autoclave la suspensión acuosa espe-
sa de la etapa (b) a una temperatura de 120°C

1 a 300°C bajo una presión autógena de 1,05 a 105,5 kg/cm² manométricos a fin de retener sus tancialmente la totalidad del agua contenida en la suspensión espesa;

- 5 (d) separar el agua de la suspensión espesa de la etapa (c) para formar un catalizador seco; y
 (e) calcinar dicho catalizador seco a una temperatura de 250°C a 600°C en presencia de un gas que contiene oxígeno.

10 Aunque preferiblemente el compuesto que contiene vanadio pentavalente se pre-reduce antes de la reacción con el ácido fosfórico, se consiguen resultados beneficiosos haciendo reaccionar el pentóxido de vanadio con ácido fosfórico seguido por reacción con el agente reductor, o haciendo reaccionar los tres componentes juntos seguido por
 15 la adición de compuestos que contienen los elementos activadores respectivos. Sin embargo, se observan resultados superiores cuando los compuestos que contienen los elementos activadores respectivos se añaden a la suspensión acuosa
 20 espesa que contiene vanadio reducido inmediatamente antes de la adición de ácido fosfórico.

25 Un catalizador preparado de acuerdo con la presente invención con el que se consiguen los resultados más favorables comprende vanadio, fósforo, uranio y oxígeno. Este catalizador se describe por la fórmula



en la que a y b son de 1 a 10;

c es de 0,01 a 5;

x es el número de oxígenos requerido para satisfa-

1 cer los requerimientos de valencia de los otros elementos
presentes;
y en la que dicho catalizador contiene opcionalmente al me-
nos un elemento seleccionado del grupo constituido por tán-
5 talo, cerio, cromo, manganeso, cobalto, cobre, antimonio,
hierro, bismuto, wolframio, molibdeno y azufre.

Puede estar presente en el catalizador un activa-
dor opcional en una proporción atómica comprendida dentro
del intervalo de 0,01 a 1. Se obtienen resultados especial-
10 mente deseables utilizando catalizadores en los que a y b
son 0,5 a 3, catalizadores en los que c es 0,1 a 0,5 y ca-
talizadores en los que está presente wolframio en el cata-
lizador en una proporción atómica comprendida dentro del
intervalo de 0,01 a 5.

15 El catalizador se activa por calcinación del mismo
al aire o en un gas que contiene oxígeno a una temperatura
de 250°C a 600°C durante un período de hasta 5 horas o más.
Se consigue una activación preferida del catalizador hacien-
do pasar una mezcla de vapor de agua y aire o aire solamen-
20 te sobre el catalizador a una temperatura de aproximadamen-
te 300°C a 500°C durante un período de aproximadamente 1 a
5 horas. El hidrocarburo que reacciona puede ser n-butano,
n-butenos, 1,3-butadieno, o una mezcla de ellos. Se prefie-
re el uso de n-butano o una mezcla de hidrocarburos que se
25 producen en las corrientes de refinería. El oxígeno molecu-
lar se añade del modo más conveniente en forma de aire, pe-
ro son también adecuadas corrientes sintéticas que contengan
oxígeno molecular. Además del hidrocarburo y el oxígeno mo-
lecular, pueden añadirse otros gases a la alimentación de
sustancias reaccionantes. Por ejemplo, podrían añadirse a
30 las sustancias reaccionantes vapor de agua o nitrógeno.

1 La relación entre las sustancias reaccionantes puede variar ampliamente, y no es crítica. La relación del hidrocarburo al oxígeno molecular puede estar comprendida entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30 moles de oxígeno por mol de hidrocarburo. Las relaciones de oxígeno preferidas son aproximadamente 4 a aproximadamente 20 moles por mol de hidrocarburo.

5 La temperatura de reacción puede variar ampliamente, y depende del hidrocarburo y el catalizador empleados en particular. Normalmente, se emplean temperaturas de aproximadamente 250°C a aproximadamente 600°C, siendo preferidas las temperaturas de 350°C a 500°C.

10 El catalizador puede utilizarse solo, o bien puede emplearse un soporte. Soportes adecuados incluyen sílice, alúmina, Alundum^(R), carburo de silicio, fosfato de boro, dióxido de zirconio, y análogos. Los catalizadores se utilizan convenientemente en un reactor de lecho fijo utilizando tabletas, bolitas o similares, o en un reactor de lecho fluido que emplee un catalizador que tenga preferiblemente un tamaño de partícula menor que aproximadamente 300 micras. El tiempo de contacto puede ser tan bajo como una fracción de segundo o tan alto como 50 segundos. La reacción se puede llevar a cabo a la presión atmosférica, o bien a presión superatmosférica o subatmosférica.

15 REALIZACIONES ESPECIFICAS

Ejemplos 1 a 67 y Ejemplos Comparativos 1 a 47

Preparación de anhídrido maleico utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparada con el comportamiento de los catalizadores preparados por otras técnicas.

1 Se construyó un reactor de lecho fijo de 20 cm³,
equipado con un sistema de admisión de alimentación sepa-
rada. Se cargaron en el reactor catalizadores preparados
5 como se describe más adelante, y se calentaron a la tempe-
ratura de reacción, haciéndose reaccionar n-butano con aire
en las proporciones especificadas en las TABLAS I a V con
un tiempo de contacto aparente de 1 a 2 segundos. El n-bu-
tano se mezcló previamente con una parte del aire en un tu-
10 bo compacto de 30 cm x 41 cm a medida que la mezcla se do-
sificó a un separador que permitía sólo el paso de una co-
rriente de deslizamiento al reactor. El producto líquido se
recuperó en lavadores acuosos y se valoró con respecto a
ácido total. Se encontró que las muestras de producto eran
anhídrido maleico puro. Se realizaron análisis del gas re-
15 sidual con respecto a hidrocarburos de 4 átomos de carbono,
monóxido de carbono, dióxido de carbono, y oxígeno, utili-
zando un aparato Carle A.G.C. III equipado con un horno de
columna caliente, en el que el sistema de columna estaba
constituido por tamices moleculares y elcraro de sebacilo
20 sobre chromosorb.

Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 6

Ejemplos 1 a 4

Se preparó un catalizador de la fórmula $V_{1,0}O_{1,15}U_{0,20}x+W_{0,166}$, como sigue:

25

Ejemplo 1

Parte A: Se preparó una suspensión acuosa espesa
constituida por 36,37 gramos de pentóxido de vanadio, 22,4
gramos de óxido de uranio negro, y 50 ml de agua destilada.
Esta mezcla se molió en húmedo en molino de bolas durante 3
30 horas para asegurar un mezclado íntimo y un grado de disper-
060678

1 sión razonable. Después de la separación, la suspensión es-
-pesa se suspendió en 600 ml de agua destilada; se añadieron
12,26 gramos de wolframio metálico que tenía un tamaño de
partícula menor que 10 micras, y la mezcla se calentó a re-
5 flujo con agitación durante 2,5 horas a la presión ambiente.
El color de la suspensión espesa cambió desde verde amari-
llento a negro. Se enfrió esta suspensión acuosa espesa, y
se añadieron después 53,0 gramos de ácido fosfórico al 85%.
La suspensión acuosa espesa resultante se cargó en un auto-
10 clave, se cerró herméticamente el autoclave, y se calentó
la mezcla con agitación a 180°C durante aproximadamente 1
hora bajo una presión autógena de 6,3 kg/cm² manométricos.
Se terminó el calentamiento, y el contenido del autoclave,
una pasta verde grisácea, se enfrió y se pasó por lavado a
15 un vaso de precipitados con 200 ml de agua destilada. La
suspensión espesa se evaporó con agitación a 100°C durante
20 a 24 horas. La mezcla resultante estaba húmeda y tenía
un color verde claro. Este material se secó durante una no-
che a 110°C. El catalizador seco, que era duro, denso y de
20 color verde-gris, se calcinó a 482°C al aire durante dos
horas. El producto final era duro, denso y de aspecto colo-
reado en un verde medio.

Parte B: Se preparó un catalizador duplicado uti-
lizando las mismas técnicas descritas en la Parte A, excep-
25 to que se emplearon un calentador del autoclave y un variac
diferentes. A continuación de la adición de ácido fosfórico
al 85%, la suspensión acuosa espesa resultante se cargó en
un autoclave, se cerró herméticamente el autoclave y se
calentó la mezcla con agitación a 180°C durante aproxima-
mente 1,5 horas bajo una presión autógena de 8,4 kg/cm² ma-

1 nométricos. Se terminó el calentamiento, y el contenido
del autoclave se agitó durante dos días. El contenido en-
friado del autoclave, que tenía el mismo aspecto que el ma-
terial en la Parte A, se pasó por lavado a un vaso de pre-
5 cipitados de 2 litros con suficiente agua destilada para
aumentar el volumen a 900 cm^3 . Se hirvió esta solución pa-
ra dar una pasta espesa de color verde-gris, se secó a 170
 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, volviéndose dura y de color gris ver-
doso, y el material resultante se calcinó a 482°C durante
10 2 horas al aire. El producto final era de color verde medio,
y duro.

Ejemplo 2

Se molieron en molino de bolas en presencia de
humedad 37,36 g de pentóxido de vanadio y 22,4 g de óxido-
15 de uranio negro durante 2,5 horas en 50 ml de agua destila-
da. Después de la separación, la suspensión espesa se sus-
pendió en 600 ml de agua destilada y se añadieron 12,26 g
de wolframio metálico en polvo. La mezcla se calentó a re-
flujo con agitación durante 2 horas para lograr la reduc-
20 ción, se añadieron 53 g de ácido fosfórico al 85%, y la
mezcla acuosa resultante se introdujo en un autoclave. Se
cerró herméticamente el autoclave, y la mezcla se calentó
con agitación a 135°C durante 1 hora bajo una presión autó-
gena de 30 kg/cm^2 manométricos. Se dejó que el contenido
25 del autoclave se enfriara, se hirvió para dar una pasta es-
pesa, se secó en una estufa a 110°C durante 12 horas, y se
calcinó a 482°C al aire durante 2 horas. El producto final
era duro, denso, y de color verde oscuro.

Ejemplo 3

Se molieron en molino de bolas en presencia de

1 humedad 36,37 g de pentóxido de vanadio durante 2 horas en
50 ml de agua destilada. Después de la separación, la suspen-
sión espesa se suspendió en 600 ml de agua destilada y se
añadieron 12,26 g de wolframio metálico en polvo; la sus-
5 pensión acuosa espesa se calentó a reflujo durante 2 horas.
Se añadieron a esta suspensión espesa 33,93 g de acetato de
uranilo y 53,0 g de ácido fosfórico al 85%. Esta mezcla se
introdujo en un autoclave, se cerró herméticamente el auto-
clave, y el contenido se calentó con agitación a 135°C ba-
10 jo una presión autógena de 2,11 kg/cm² manométricos durante
1 hora. Se dejó que se enfriara el contenido, y el material
resultante era una solución pesada de color verde intenso
con algo de material en suspensión. Este material se pasó
por lavado a un vaso de precipitados y se hirvió para dar
15 una pasta espesa, que se secó a 110°C y se calcinó a 482°C
al aire durante 2 horas. El producto final era duro, pero
ligeramente poroso.

Ejemplo 4

20 Se molieron en molino de bolas en presencia de
humedad 36,37 g de pentóxido de vanadio, 22,40 g de óxido
de uranio negro y 12,76 g de wolframio metálico en polvo
durante 3 horas en 50 ml de agua destilada; esta mezcla se
calentó a reflujo en 600 ml de agua destilada. El color de
la suspensión espesa reducida era negro, comparado con el
25 color de la suspensión espesa del Ejemplo 1, Partes A y B.
Se añadieron a esta suspensión espesa 53 g de ácido fosfó-
rico al 85%. La mezcla se introdujo en un autoclave, se ce-
rró herméticamente el autoclave, y el contenido se calentó
con agitación a 215°C bajo una presión autógena de 15,8 kg/
30 /cm² manométricos durante 1/2 hora; se continuó el calenta-

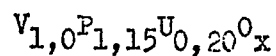
1 miento a 235°C bajo una presión autógena de 28,1 kg/cm² ma-
nométricos. Se dejó que se enfriara el contenido, y se eva-
poró a sequedad en una estufa a 110°C. El producto final re-
sultante se calcinó a 482°C al aire durante 2 horas. El pro-
5 ducto final era duro, quebradizo, y de color verde oliva.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Se prepararon catalizadores utilizando (1) ácido clorhídrico como agente reductor o (2) ácido oxálico como agente reductor.

10

Ejemplo Comparativo 1



(Vanadio reducido con ácido clorhídrico)

15 Parte A: Se pusieron 33,0 g de pentóxido de vanadio en digestión en 440 ml de ácido clorhídrico concentra-
do y se calentaron a reflujo con agitación durante 1,5 ho-
ras. El color cambió gradualmente desde pardo a azul. A es-
ta suspensión espesa mantenida a reflujo se añadieron 31,0
g de acetato de uranilo dihidratado y la mezcla resultante
20 se calentó a reflujo una hora más. Se añadieron 49,0 g de
ácido fosfórico al 85%, y la mezcla se calentó a reflujo 2,0
horas. La mezcla total se evaporó durante un período de 3,5
horas y se secó en una estufa a 110°C durante una noche. El
catalizador se molió y se tamizó para dar una fracción de
25 2000 x 595 micras y se activó por calcinación en una corrien-
te de aire a 260°C durante 3 horas. El producto final era
duro, y de color verde oscuro.

30

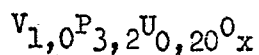
060678

Parte B: Se preparó un catalizador duplicado del mismo modo descrito en la Parte A, excepto que después de la digestión del pentóxido de vanadio en ácido clorhídrico,

1 la mezcla se calentó a reflujo durante 2,0 horas; la mezcla total se evaporó durante un período de 1,5 horas, se secó en una estufa durante 4 horas adicionales a 125°C, y se calcinó al aire a 288°C durante 3 horas. El producto final era de color verde, con manchas doradas.

5 Parte C: Se preparó un segundo catalizador duplicado de la misma manera que se ha descrito en la Parte A.

10 Ejemplo Comparativo 2



(Vanadio reducido con ácido oxálico)

15 Este catalizador se preparó como sigue: 36,37 g de pentóxido de vanadio se dispersaron en 200 ml de agua destilada y se agitaron con una barra magnética a 80°C. A esta solución acuosa se añadieron lentamente 95 g de ácido oxálico. Se desprendieron gases y la solución se oscureció gradualmente hasta un color azul intenso. Se añadieron 33,93 g de acetato de uranilo dihidratado, y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 1/2 hora, después de lo cual se añadieron 47,58 g de ácido fosfórico al 85%. Se continuó el calentamiento a reflujo durante 2 horas. Se dejó que se enfriara la mezcla a la temperatura ambiente durante una noche. Se separaron los líquidos, y el resto se evaporó para dar una pasta espesa, que se secó en una estufa durante 4 días, y se calcinó a 288°C al aire durante 3 horas. El producto final tenía un aspecto "soplado" y un color claro azul-verde.

25 Ejemplos Comparativos 3 a 5

30 Se preparó un catalizador de la fórmula $V_{1,0}P_{1,15}$

1 $U_{0,20}O_x + W_{0,166}O$ como sigue: (3) empleando una preparación
a temperatura baja de una suspensión acuosa espesa y evapo-
rando la suspensión espesa en corriente de nitrógeno, (4)
5 empleando una preparación a temperatura baja de una suspen-
sión acuosa espesa, y (5) tratando en autoclave el material
catalítico a 110°C.

Ejemplo Comparativo 3

Se molieron por vía húmeda en molino de bolas
33,37 g de pentóxido de vanadio y 22,40 g de óxido de ura-
nio negro en 50 ml de agua destilada durante la noche. Se
10 convirtió esta mezcla en una suspensión espesa en un vaso
de precipitados con 800 ml de agua destilada, se añadieron
12,26 g de wolframio metálico en polvo, y la mezcla se ca-
lentó a reflujo durante 2,5 horas más a 71°C. Se añadieron
15 lentamente a esta mezcla 53 g de ácido fosfórico al 85%. El
color de la suspensión espesa cambió desde negro a verde me-
dio. La temperatura se estabilizó en 66°C durante una hora,
después de lo cual se inició la evaporación en presencia de
una corriente de nitrógeno a 57°C. La evaporación se rea-
20 lizó durante 2 días, y la temperatura se elevó a 77°C. El
producto resultante se secó en estufa a 110°C y se calcinó
al aire a 482°C durante 2 horas. El producto final era de
aspecto poroso y color verde.

Ejemplo Comparativo 4

25 Parte A: Se molieron por vía húmeda en molino de
bolas 36,37 g de pentóxido de vanadio y 22,40 g de óxido de
uranio negro en 50 ml de agua destilada durante una noche.
Al día siguiente, se añadió suficiente agua destilada para
llevar el volumen hasta 600 ml, después de lo cual se aña-
dieron 12,26 g de wolframio metálico en polvo. Esta mezcla
30

060678

1 se calentó a 103°C, y tenía color negro. Después que hubie-
ron transcurrido 1,5 horas, la temperatura se redujo a 55-
-65°C. En 1/2 hora aproximadamente, se añadieron 53 gramos
de ácido fosfórico al 85% a 65°C además de 100-150 ml de
5 agua destilada. El color de la suspensión espesa cambió a
verde, no obstante lo cual se produjo algo de solubiliza-
ción, y al cabo de aproximadamente 20 minutos la suspensión
espesa tenía un color negro-verde. A la mañana siguiente,
la suspensión espesa se evaporó a 75°C y tenía un aspecto
10 contraído y color azul-verde.

Parte B: Se preparó un catalizador duplicado del
de la Parte A de la manera arriba descrita, excepto que la
mezcla que contenía pentóxido de vanadio, óxido de uranio
negro, y wolframio metálico se calentó a 88°C, y era de co-
15 lor verde; después de añadir el ácido fosfórico al 85%, el
color de la suspensión espesa era verde medio; y después
de la evaporación el catalizador seco se hinchó, teniendo
la apariencia de estar seco sólo en la superficie, y un co-
lor verde-pardusco claro.

20 Ejemplo Comparativo 5

Parte A: Se molieron por vía húmeda en molino de
bolas 36,37 g de pentóxido de vanadio y 22,40 g de óxido de
uranio negro en 50 ml de agua destilada durante 2 horas. Se
añadieron a esta suspensión acuosa espesa 12,26 g de wolfra-
25 mio metálico en polvo y la mezcla se calentó a reflujo du-
rante 2 horas. Después de enfriar durante una noche, la
suspensión espesa tenía un color verde muy oscuro, con un
residuo verde oscuro-negro pesado. Se añadieron 53,0 g de
ácido fosfórico al 85%, y la mezcla se introdujo en un auto-
clave, se cerró herméticamente el autoclave, y el contenido
30

1 se calentó con agitación a 110°C durante 1 hora. Después
de enfriar, el material espesado tenía un color verde os-
curo. Se hirvió este material para dar una pasta espesa, se
5 secó a 110°C, y se calcinó a 482°C al aire durante 2,5 ho-
ras. El producto final era quebradizo, ligeramente blando
y de color verde oscuro.

Parte B: Se pusieron 40 g de pentóxido de vanadio
en un crisol de porcelana, se calentaron sobre un mechero
Fisher hasta disolución, y se vertieron sobre 600 ml de
10 agua destilada agitada rápidamente, dando como resultado
un coloide rojo intenso. El coloide se calentó a ebullición
y se añadieron 22,4 g de óxido de uranio negro, que se ha-
bían molido por vía húmeda en molino de bolas durante 3 ho-
ras, y al cabo de unos minutos la solución se espesó y se
15 volvió de color verde. La suspensión se espesó considerable-
mente cuando se añadieron 12,26 g de wolframio metálico en
polvo. La suspensión espesa subsiguientemente se volvió me-
nos consistente y su color cambió a verde más oscuro. Esta
mezcla se calentó a reflujo durante dos horas, se cargó a un
20 autoclave, se cerró herméticamente el autoclave, y el con-
tenido se calentó durante 2 horas a 110°C a una presión
autógena de 1,05 kg/cm² manométricos. La suspensión espesa
descargada tenía un color gris. Este material se evaporó
a sequedad y se calcinó a 488°C al aire durante 2 horas. El
25 producto final era duro, homogéneo, y de color verde inten-
so.

Ejemplo Comparativo 6

Se preparó un catalizador de la fórmula $V_{1,0}P_{1,0}U_{0,20}O_x$ formando previamente un complejo $V_2O_5-P_2O_5$, redu-
ciendo luego V^{+5} como sigue: Se preparó una primera solu-
30
060678

1 ción constituida por 11,6 gramos de NH_4VO_3 y 600 ml de
agua destilada. Se preparó una segunda solución constitui-
da por 23 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y 150 ml de agua destilada. Se añadió la segunda solución a la primera, y el color de la pri-
5 mera solución cambió del amarillo al anaranjado intenso. A esta mezcla, se añadió gota a gota ácido nítrico concentra-
do hasta que la mezcla tuvo un color rojo. La mezcla se calentó a reflujo y se añadieron 31,0 g de acetato de uranilo dihidratado, lo que dió como resultado un gel de color
10 anaranjado intenso. Se dejó en reposo la mezcla durante la noche, y al día siguiente se añadió suficiente agua destilada para llevar el volumen hasta 500 ml. Se añadió gota a gota hidrato de hidrazina hasta que el color de la suspensión espesa cambió desde rojo a verde y luego a gris. La
15 mezcla resultante se calentó a reflujo durante 5 horas, se hirvió a sequedad, se secó en una estufa durante la noche a 105°C , y se calcinó durante 2 horas al aire a 488°C . El producto final era ligero, apelmusado, y de color azul-verde-gris.

20 Ejemplo 5 y Ejemplos Comparativos 7 a 9

Ejemplo 5

Se preparó un catalizador de la fórmula $\text{V}_{1,0}\text{P}_{1,15}\text{O}_x + \text{W}_{0,166}$ como sigue:

25 Se preparó una suspensión acuosa espesa constituida por 36,37 g de pentóxido de vanadio, 12,26 g de wolframio metálico en polvo, y 600 ml de agua destilada. La suspensión espesa se calentó a reflujo durante 2,5 horas y se dejó enfriar. Se añadieron 53 g de ácido fosfórico al 85%. La suspensión espesa se cargó en un autoclave. Se cerró herméticamente el autoclave, y el contenido se calentó a 135°C

1 bajo una presión autógena de 1,76-2,11 kg/cm² manométricos.
Se terminó el calentamiento y el contenido se pasó por lavado a un vaso de precipitados con 200 ml de agua destilada. La mezcla resultante se hirvió para dar una pasta espesa, se secó durante una noche en una estufa a 110°C, y se calcinó a 488°C al aire durante 2 horas. El producto final era duro, denso y de color verde intenso.

Ejemplos Comparativos 7 y 8

10 Se preparó un catalizador de la fórmula $V_{1,0}P_{1,15}O_x$ utilizando (7) digestión en ácido clorhídrico. Se preparó un segundo catalizador de la fórmula $V_{1,0}P_{1,15}O_x + W_{0,165}$ mediante (8) evaporación del material catalítico en un baño de vapor.

Ejemplo Comparativo 7

15 Se pusieron 33,6 g de pentóxido de vanadio en digestión en 437,5 ml de ácido clorhídrico y se calentaron a reflujo durante 3-4 horas. Se añadieron a esta mezcla 48,65 g de ácido fosfórico al 85% y se continuó el calentamiento a reflujo durante 6 horas más. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y se secó durante una noche a 110°C. El producto estaba constituido por dos fases cristalinas netas: una era azul y otra de color dorado. Se llevó a cabo la calcinación durante 1 hora a 360°C al aire.

Ejemplo Comparativo 8

25 Parta A: Se preparó una suspensión espesa constituida por 36,37 g de pentóxido de vanadio, 12,26 g de wolframio metálico en polvo y 600ml de agua, y se calentó a reflujo durante 2,25 horas. Se añadieron 53 g de ácido fosfórico al 85% y se continuó el calentamiento a reflujo durante 1,5 horas más. Esta mezcla se evaporó durante una no-

1 che en un baño de vapor, y se secó en una estufa durante el fin de semana. El material era de color negro y de aspecto vítreo, y se calcinó durante 2 horas a 488°C al aire.

5 Parte B: Se preparó un catalizador duplicado de la misma manera descrita en la Parte A. Después de la calcinación, el producto final era de color verde-pardo intenso.

Ejemplo Comparativo 9

10 Se preparó un catalizador de la fórmula $V_{1,0}P_{1,0}O_5$ formando previamente un complejo $V_2O_5-P_2O_5$ como sigue: 50 g de pentóxido de vanadio se molieron en molino de bolas con 39 g de pentóxido de fósforo y se calentaron a 850°C en una estufa durante la noche. Al día siguiente, la temperatura se redujo progresivamente a un ritmo de 40°C/hora hasta que se alcanzó una temperatura de 650°C. Se terminó el calentamiento, y se enfrió la mezcla. El producto tenía un aspecto duro, vítreo y un color verde-negro, estando cubierto con pequeños cristales de color verde-amarillo.

15

Ejemplos 6 a 21

20

Preparación de Diversos Catalizadores de la In- vención

Ejemplos 6 a 17

25 Se prepararon diversos catalizadores de la invención que tenían la fórmula general $V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}X_{0,05}O_x + W_{0,166}$, utilizando el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1 a 4, excepto que se añadió un compuesto que contenía un elemento representado por X en la preparación del catalizador inmediatamente antes de la adición del ácido fosfórico al 85%. La cantidad del compuesto que contenía el componente X aparece en la Tabla siguiente:

30

060678

1

Condiciones del autoclave

Ejemplo	X =	Cantidad, gramos	Temp. °C	Presión, kg/cm ² ma- nométricos
6	Ta	3,62	135	2,11
7	Ce	5,29	160	3,52
8	Cr	1,23	130	1,97
9	Mn	1,09	130	1,97
10	Co	1,18	140	2,81
11	Cu	1,27	140	2,46
12	Sb	2,43	140	2,81
13	Fe	1,12	125-135	1,76-2,11
14	Bi	3,63	120-125	1,41
15	W	3,68	130	1,76-1,97
16	Mo	1,92	130	1,90
17	(Misch me- tal)	2,80	135	1,41

Ejemplos 18 a 20

Se prepararon diversos catalizadores de la invención que tenían la fórmula general $V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}X_{0,02}x + W_{0,166}$ utilizando el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 6 a 17. La cantidad de compuesto que contenía el componente X aparece en la Tabla siguiente:

Ejemplo	X =	cantidad, gramos	Temp. °C	Presión, kg/cm ² ma- nométricos
18	K	0,30	160	5,27
19	Li	0,055	140	2,81
20	Ga	0,56	130	1,83

Ejemplos 21 a 64 y Ejemplos Comparativos 10 a 47

Ejemplos 21 a 39 y Ejemplos Comparativos 10 a 42:

30

o60678

1 Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados por la invención comparados con catalizadores preparados por otros métodos.

5 El comportamiento de los catalizadores preparados en los Ejemplos 1 a 4 se ilustra en los Ejemplos 21 a 36. Generalmente, se observó una reproducibilidad satisfactoria aun con diversas variaciones de temperatura durante la preparación. Cada preparación produjo al menos 40% de conversión por paso en anhídrido maleico, y las actividades y selectividades globales eran consistentemente uniformes.

10 El comportamiento del catalizador del Ejemplo Comparativo 1 preparado por digestión con ácido clorhídrico se ilustra en los Ejemplos Comparativos 10 a 26. Los Ejemplos Comparativos 10 a 13 muestran el comportamiento del catalizador óptimo y original preparado por esta técnica. Se produjo un ligero aumento de la conversión en ácido durante 200 horas en servicio, y el catalizador produjo generalmente 41-42% de conversión por paso en anhídrido maleico. El agente reductor para este catalizador era ácido clorhídrico concentrado. La digestión de V_2O_5 en este medio dió como resultado una cloración reductora del vanadio a $VOCl_2$. Los ejemplos Comparativos 14 a 19 muestran el comportamiento de un duplicado exacto, que se desactivó espectacularmente con el tiempo de servicio. Al cabo de 96 horas, se pasó butano puro como purga a través del catalizador a 482°C durante 15 minutos, y luego el catalizador se puso en servicio con mezcla de aire normal. Inicialmente, esto aumentó la selectividad de 30 a 50%. Sin embargo, al cabo de 30 horas la conversión en anhídrido maleico había descendido desde 38% a 29%. Los Ejemplos Comparativos 20 a 26 muestran el comportamiento de

1 un segundo duplicado. Al cabo de 99 horas en servicio, se hizo pasar una alimentación de 1 n-butano/50 vapor de agua/50 aire sobre el catalizador durante 1 hora.

5 El comportamiento del catalizador preparado en el Ejemplo Comparativo 2 utilizando ácido oxálico se muestra en el Ejemplo Comparativo 27. Este catalizador era esencialmente inactivo con una conversión por paso de 6,8% a 478°C; en cambio, los catalizadores reducidos con ácido oxálico que contenían menos fósforo era completamente inactivos.

10 El comportamiento de los catalizadores de los Ejemplos Comparativos 3 y 4 se ilustra en los Ejemplos Comparativos 28 a 30. Generalmente, estos catalizadores eran inefectivos en la oxidación del n-butano. Los catalizadores del Ejemplo 5, preparados en un autoclave a 110°C, se muestran en los Ejemplos Comparativos 31 a 35. El comportamiento del catalizador del Ejemplo Comparativo 6 se ilustra en el Ejemplo Comparativo 36. Los resultados revelan que este catalizador se desactiva con el tiempo en servicio.

15 Los resultados se muestran en la TABLA I. Los resultados se expresan como sigue:

$$\text{Conversión por Paso} = \frac{\text{Moles de ácido total calculados como anhídrido maleico}}{\text{Moles de alimentación de hidrocarburo}} \times 100$$

20 El comportamiento del catalizador preparado en el Ejemplo 5 se ilustra en los Ejemplos 37 a 39, comparado con el comportamiento de los catalizadores preparados en los Ejemplos Comparativos 7 a 9, ilustrados en los Ejemplos Comparativos 32 a 42. Los resultados de estos experimentos aparecen en la TABLA II.

TABLA I

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, con-
parados con catalizadores preparados por otros métodos.

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar: Aire/n-butano	Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho			AT [†]	Selectividad
21	V ₁ , O ₂ P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O _x + W ^o ₂ O ₃ , 166 (preparado en autoclave a.180°C)	491,7	505,6	98	4,0	36,1	36,6
22	V ₁ , O ₂ P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O _x + W ^o ₂ O ₃ , 166 (preparado en autoclave a.180°C)	450	472,8	96	100,6	41,3	42,7
23	V ₁ , O ₂ P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O _x + W ^o ₂ O ₃ , 166 (Preparado en autoclave a.180°C)	445,6	466,1	91	120,5	42,6	45,3
24	V ₁ , O ₂ P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O _x + W ^o ₂ O ₃ , 166 (preparado en autoclave a.180°C)	465,6	476,7	93	172,0	49,4	53,4
25	V ₁ , O ₂ P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O _x + W ^o ₂ O ₃ , 166 (Duplicado)	465,6	490,6	88,5	23,7	44,5	42,6
26	V ₁ , O ₂ P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O _x + W ^o ₂ O ₃ , 166 (Duplicado)	453,3	477,8	86,0	30,1	43,7	45,7

† + Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

060678

30 25 20 15 10 5 1

Tabla I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, com-
parados con catalizadores preparados por otros métodos

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar:	Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho			Al ⁿ	Selectividad
27	V ₁ , O _P 1, 15 U ₀ , 20 O _x + W ⁰ O, 166 (Duplicado)	433,3	462,6	55,0	101,2	43,5	44,7
28	V ₁ , O _P 1, 15 U ₀ , 20 O _x + W ⁰ O, 166 (preparado en autoclave a 135°C)	483,9	495	92	2,2	43,2	47,7
29	V ₁ , O _P 1, 15 U ₀ , 20 O _x + W ⁰ O, 166 (preparado en autoclave a 135°C)	478,3	496,1	85	49,2	47,02	44,2
30	V ₁ , O _P 1, 15 U ₀ , 20 O _x + W ^a O, 166 (preparado en autoclave a 135°C)	469,4	487,8	93	145	45,4	44,9
31	V ₁ , O _P 1, 15 U ₀ , 20 O _x + W ^a O, 166 (preparado en autoclave a 135°C)	458,3	476,7	90	167,0	45,3	45,7
32	V ₁ , O _P 1, 15 U ₀ , 20 O _x + W ^a O, 166 (preparado en autoclave a 135°C; preparado utilizando acetato de uranilo) + Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.	445	464,4	78,4	21,6	38,7	38,6

TABLA I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	AT [†]		selectividad	
33	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ O ₀ ,166 (preparado en autoclave a 135°C; preparado utilizan- do acetato de uranilo)	445	464,4	78,4	21,6	38,7	38,6	
34	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ O ₀ ,166 (preparado en autoclave a 135°C; preparado utilizan- do acetato de uranilo)	424,4	440,6	80	147,0	46,2	48,5	
35	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ O ₀ ,166 (preparado en autoclave a 235°C)	461,1	486,7	89	19,9	41,1	41,5	
36	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ O ₀ ,166 (preparado en autoclave a 235°C)	449,4	475,7	90	114,9	42,2	41,0	

* Anhidrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

TABLA I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Relación de alimentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
			Baño	Lecho		Aire/n-butano	AT ⁺
Compar. 10	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} x (preparado utilizando HCl)	484	500	97	8,0	41,2	44,6
C-11	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} x (preparado utilizando HCl)	484	500	91	107,0	41,2	44,1
C-12	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} x (preparado utilizando HCl)	484	506	61	126,0	39,9	42,9
C-13	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} x (preparado utilizando HCl)	485	501	84	201	41,7	43,3
C-14	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} x (HCl, duplicado I)	490,6	510	76	4,9	40,2	43,3
C-15	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} x (HCl, duplicado I)	487,8	507,2	75	94,7	34,0	36,0

+ Anhidrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

TABLA I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de alimentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	Selectividad
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	AT ⁺			
C-16	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} ⁰ x (HCl, duplicado I)	456,1	468,3	76	99	37,9	50,3	
C-17	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} ⁰ x (HCl, duplicado I)	483,9	501,7	74	101	38,9	42,0	
C-18	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} ⁰ x (HCl, duplicado I)	429,4	451,7	74	120	11,5	50,0	
C-19	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} ⁰ x (HCl, duplicado I)	445	465,6	26	123	27,8	52,0	
C-20	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} ⁰ x (HCl, duplicado II)	480	490	113	2,0	53,9	53,0	
C-21	V _{1,0} P _{1,15} U _{0,20} ⁰ x (HCl, duplicado II)	484	501	87	20,5	48,7	50,0	

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

060678

30

25

20

15

10

5

1

TABLA I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de alim- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	AT ⁺ Selectividad			
C-22	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20 ⁰ x (HCl, duplicado II)	482	504	88	93,3	37,4	39,2	
C-23	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20 ⁰ x (HCl, duplicado II)	485	497	45	99	54,9	60,0	
C-24	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20 ⁰ x (HCl, duplicado II)	484	495	44	102	51,2	58,7	
C-25	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20 ⁰ x (HCl, duplicado II)	491	505	45	105	48,9	53,3	
C-26	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20 ⁰ x (HCl, duplicado II)	489	504	44	108	39,5	44,9	
C-27	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20 ⁰ x (preparado utilizando ácido oxálico)	537	537	92	1,2	1,3	11,0	

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

TABLA I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar: Aire/n-butano	Horas en servicio	Conversión por paso, %	AT ⁺ Selectividad
		Baño	Lecho				
C-28	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ ₀ ,166 (preparación a temperatura baja: evaporación en corrien- te de nitrógeno)	522,8	530,6	90	138,8	27,5	30,9
C-29	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ ₀ ,166 (segunda preparación a tem- peratura baja)	546,1	546,1	87,5	3,5	13,1	30,2
C-30	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ ₀ ,166 (duplicado a temperatura baja)	554,4	554,4	92	27,9	4,6	9,5
C-31	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ ₀ ,166 (preparado en autoclave a 110°C)	504,4	515	81	3,6	17,3	31,0
C-32	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20O _x + W ⁰ ₀ ,166 (preparado en autoclave a 110°C)	535,6	545,6	81	6,3	13,9	25,5

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

TABLA I (continuación)

Reacción de n-butano utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos.

Ejemplo	Catalizador	Temp.°C	Relación de ali- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
			Baño	Lecho			Aire/n-butano
G-33	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20O _x + W ⁰ O, 166 (preparado en autoclave a 110°C: preparado utilizan do V ₂ O ₅ coloidal)	468,3	486,1	88	35,8	40,4	40,9
G-34	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20O _x + W ⁰ O, 166 (preparado en autoclave a 110°C: preparado utilizan do V ₂ O ₅ coloidal)	463,9	482,2	85	61,9	41,1	42,4
G-35	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20O _x + W ⁰ O, 166 (preparado en autoclave a 110°C: preparado utilizan do V ₂ O ₅ coloidal)	401,7	406,7	87	61,3	27,14	55,6
G-36	V ₁ O ₅ P ₁ , 15U ₀ , 20O _x + W ⁰ O, 166 (preparado formando previa- mente V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ , y redu- ciendo luego el V ⁺⁵)	518,3	522,8	94	19,0	10,2	15,4

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

TABLA II
 Reacción de n-butano utilizando catalizador V-P-0

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar:		Conversion por paso, %	
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	Horas en servicio	AT ⁺	Selectividad
37	V ₁ O ₅ P ₁ ,15 ⁰ x + W ⁰ O ₁ ,166 (tratado en autoclave a 135°C)	528,3	546,1	82	24,6	33,3	34,3
38	V ₁ O ₅ P ₁ ,15 ⁰ x + W ⁰ O ₁ ,166 (tratado en autoclave a 135°C)	518,3	533,3	83	27,9	36,3	38,0
39	V ₁ O ₅ P ₁ ,15 ⁰ x + W ⁰ O ₁ ,166 (tratado en autoclave a 135°C)	518,3	533,9	85	50,6	36,6	37,3
Compar. 37	V ₁ O ₅ P ₁ ,15 ⁰ x (digestión en HCl)	499	505	112	6,4	30,43	54,5
C-38	V ₁ O ₅ P ₁ ,15 ⁰ x + W ⁰ O ₁ ,166 (evaporación en baños de vapor)	485	496,1	91	1,2	38,7	43
C-39	V ₁ O ₅ P ₁ ,15 ⁰ x + W ⁰ O ₁ ,166 (evaporación en baño de vapor)	510	525,6	92	5,4	34,1	36

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

060678 30 25 20 15 10 5 1

TABLA II (continuación)
Reacción de n-butano utilizando catalizador V-P-O

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Relación de ali- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
			Baño de vapor	Aire/n-butano		AT ⁺	Selectividad
C-40	V ₁ O ₅ + W ₀ ,166 (evaporación en baño de vapor, duplicado)	528,3	529,4	90	20	34,1	39
C-41	V ₁ O ₅ + W ₀ ,166 (evaporación en baño de vapor, duplicado)	527,8	540	90	23,8	34,7	37
C-42	VPO ₅ (P ₂ O ₅ + V ₂ O ₅)	537,8	537,8	89	46,0	1,22	13,4

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

1

Ejemplos 40 a 44 y Ejemplos Comparativos 43 a 47

Reacción de 2-buteno utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos.

5

Los catalizadores preparados en los Ejemplos 1, Parte II, Ejemplos 2 y 3 y en el Ejemplo Comparativo A, Partes I y III, se emplearon en la oxidación de 2-buteno. Los resultados de estos experimentos aparecen en la TABLA III.

10

15

20

25

30

060678 30 25 20 15 10 5 1

TABLA III

Reacción de 2-buteno utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos.

Ejemplo	Catalizador	Tem. °C		Relación de ali- mentación molar: Aire/2-buteno	Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Techo			AT	MAA Selectividad
40	V ₁ , O ₂ , P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O ₂ x + W ⁰ O ₂ , 166 (tratado en autoclave a 180°C)	346,1	357,2	87	129,2	41,4	34,4
41	V ₁ , O ₂ , P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O ₂ x + W ⁰ O ₂ , 166 (tratado en autoclave a 180°C)	351,7	379,4	83	241	29,3	24,3
42	V ₁ , O ₂ , P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O ₂ x + W ⁰ O ₂ , 166 (tratado en autoclave a 135°C)	401,7	450,6	58	295,8	36,2	32,2
43	V ₁ , O ₂ , P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O ₂ x + W ⁰ O ₂ , 166 (tratado en autoclave a 135°C; con empleo de acetato de urani- lo en la preparación)	343,3	352,2	80	169	28,1	25,8
44	V ₁ , O ₂ , P ₁ , 15U ₂ O ₇ , 20O ₂ x + W ⁰ O ₂ , 166 (tratado en autoclave a 135°C; con empleo de acetato de urani- lo en la preparación)	343,3	356,1	70	210	34,82	26,8

TABLA III (continuación)

Reacción de 2-buteno utilizando catalizadores preparados de acuerdo con la invención, comparados con catalizadores preparados por otros métodos.

Ejemplos	Catalizador	Temp. °C	Relación de alim- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
			Baño Lecho	Aire/2-buteno		AT	MAA Selectividad
Compar. 43	V ₁ , O _P 1, 15U ₀ , 20 ⁰ x (digestión en HCl)	426	483	46,7 + 18,8 H ₂ O	26,6	53,4	47,4
C-44	V ₁ , O _P 1, 15U ₀ , 20 ⁰ x (digestión en HCl)	421	479	47,2 + 19,1 H ₂ O	29,0	55,9	48,3
C-45	V ₁ , O _P 1, 15U ₀ , 20 ⁰ x (digestión en HCl)	421	502	68,5	96,7	44,7	
C-46	V ₁ , O _P 1, 15U ₀ , 20 ⁰ x (duplicado II)	385	413	68,1	3,2	55,3	42,6
C-47	V ₁ , O _P 1, 15U ₀ , 20 ⁰ x (duplicado II)	385	413	68,1	3,2	55,3	42,6

1

Ejemplos 45 a 60:Reacción de n-butano utilizando diversos catalizadores de la invención

5

Se emplearon los catalizadores preparados en los Ejemplos 6 a 20 en la oxidación de n-butano. Los resultados de estos experimentos aparecen en la TABLA IV.

Ejemplos 61 a 64:Reacción de 2-buteno utilizando diversos catalizadores de la invención

10

Se emplearon diversos catalizadores preparados en los Ejemplos 6 a 20 en la oxidación de 2-buteno. Los resultados de estos experimentos aparecen en la TABLA V.

15

20

25

30

060678

TABLA IV

Reacción de n-butano utilizando diversos catalizadores de la invención.

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar: Aire/n-butano	Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Recho			AT ⁺	Selectividad
45	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Ta ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	511,1	532,2	76	25,1	17,77	18,1
46	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Ge ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	440,6	450	84	23,3	34,67	36,7
47	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Cr ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	490,7	504,4	82	23,5	12,36	32,6
48	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Mn ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	480,6	501,1	71	21,6	29,37	32,7
49	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Co ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	485	495	64	23,1	24,38	27,6
50	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Cu ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	493,3	508,9	57	4,8	25,03	25,0
51	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Sb ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	496,1	510	61	68,1	35,84	38,5
52	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Fe ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	502,8	512,8	60	20,1	11,20	16,6
53	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Bi ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	515,6	537,8	72	20,5	26,47	25,8
54	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20W ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	451,7	477,8	66	29,8	40,29	43,6
55	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20W ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	454,4	482,2	64	47,6	37,48	40,7
56	V ₁ ,0P ₁ ,15U ₀ ,20Mo ₀ ,05O _x + W ⁰ ₀ ,166	482,2	507,2	62	95,9	28,99	33,1

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

30
060678

P-

1

5

10

15

20

25

TABLA IV (continuación)

Reacción de n-butano utilizando diversos catalizadores de acuerdo con la invención.

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Relación de ali- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
			Baño Lecho	Aire/n-butano			
57	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}$ (Misch) $0,05^0x$ + $W^0_{0,166}$	489,4	506,1	74	20,4	24,68	25,2
58	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}K_{0,02}x$ + $W^0_{0,166}$	471,1	488,9	66	44,4	30,79	33,1
59	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}Li_{0,02}x$ + $W^0_{0,166}$	487,8	532,2	69	92,0	24,33	24,3
60	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}Ga_{0,02}x$ + $W^0_{0,166}$	476,7	506,7	73	119,2	31,95	23,9

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

TABLA V

Reacción de 2-buteno utilizando diversos catalizadores de acuerdo con la invención.

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar: Aire/2-buteno	Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho			AT	MAA Selectividad
61	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}Ta_{0,05}O_x + W^O_{0,166}$	371,1	384,4	69	28,4	35,06	35,1
62	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}Ta_{0,05}O_x + W^O_{0,166}$	372,2	381,1	66	53,6	24,12	27,4
63	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}(\text{Misch})_{0,05}O_x + W^O_{0,166}$	361,7	375,6	83	24,3	35,13	35,1
64	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}K_{0,02}O_x + W^O_{0,166}$	360	381,1	67	46,3	35,78	35,8

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

15

20

25

30

060678

1ª.- Un procedimiento mejorado para la preparación de anhídrido maleico por la oxidación de n-butano, n-buteno, 1,3-butadieno o mezclas de los mismos con oxígeno molecular en fase de vapor a una temperatura de reacción de 250 °C a 600°C en presencia de un catalizador que comprende los óxidos mixtos de vanadio y fósforo, en el que la mejora consiste en que el catalizador se prepara por (a) formación de una suspensión acuosa espesa de óxido de un compuesto de vanadio que contiene vanadio pentavalente y un agente reductor inorgánico exento de ácidos minerales y capaz de reducir dicho vanadio pentavalente a un estado de valencia inferior a +5; (b) mezcla de un compuesto de fósforo que contiene fósforo pentavalente con dicha suspensión acuosa espesa de la etapa (a); (c) calentamiento de dicha suspensión acuosa espesa de la etapa (b) a una temperatura de al menos 120°C bajo presión autógena de tal modo que se impida una evaporación sustancial del agua contenida en dicha suspensión espesa; (d) separación del agua de la suspensión espesa de la etapa (c) para formar un catalizador seco; y (e) calcinación del catalizador seco a una temperatura de 250°C a 600°C en presencia de un gas que contiene



1 oxígeno.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que se hace reaccionar n-butano.

5 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que se hace reaccionar un n-buteno.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la relación atómica de fósforo a vanadio es 0,1:10 a 10:0,1.

10 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la relación atómica de fósforo a vanadio es 0,5:3 a 3:0,5.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el compuesto que contiene vanadio pentavalente es pentóxido de vanadio.

15 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el compuesto que contiene fósforo pentavalente es ácido fosfórico.

20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la suspensión acuosa espesa de la etapa (c) se calienta a una temperatura de 120°C a 300°C.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la suspensión acuosa espesa de la etapa (c) se calienta bajo presión autógena de 1,05 a 91,4 kg/cm² manométricos.

25 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la suspensión acuosa espesa de la etapa (c) se calienta a una temperatura de 130°C a 240°C bajo presión autógena de 1,41 a 35,2 kg/cm² manométricos.

30 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el catalizador se prepara en ausencia de un haluro

1 de hidrógeno, o un agente reductor orgánico.

12ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª, en el que el agente reductor orgánico es un ácido orgánico, aldehído o alcohol secundario.

5 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el agente reductor se selecciona de entre el grupo constituido por hidrazina y un metal finamente dividido.

14ª.- El procedimiento de la reivindicación 13ª, en el que el metal finamente dividido es wolframio.

10 15ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el calentamiento de la etapa (c) de dicha suspensión acuosa de la etapa (b) se consigue tratando en autoclave la suspensión acuosa de la etapa (b) a una temperatura de 120 a 250°C, bajo la presión autógena de 1,05 a 91 kg/cm² monométricos, de modo que se retenga sustancialmente la totalidad del contenido de agua en la suspensión.

16ª.- El procedimiento de la reivindicación 15ª, en el que el agente reductor es un metal finamente dividido.

20 17ª.- El procedimiento de la reivindicación 15ª, en el que el metal finamente dividido es wolframio.

18ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO MALEICO.

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

25 Esta Memoria consta de CUARENTA Y OCHO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24, AGO. 1978

P.A. Alberto de Elzaburu
Per Poder,

30

14088
(MLF)