



ESPAÑA

037 FEB. 1979  
Concedido en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	472811
FECHA DE PRESENTACION	24 AGO. 1978

10 A1

PATENTE DE INVENCION

70 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
801.950	31-5-77	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	Nº 470.275
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR"		
71 SOLICITANTE (S)		
THE STANDARD OIL COMPANY		File 5011 Div. II
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Noel Jerome Bremer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 69.472)

MCG.

**POOR  
QUALITY**

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 aña-  
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  $V_{0,5-3}P_{0,5-3}U_{0,1-0,5}O_x$ . 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

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 4.016.709 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 prepara-  
15        ran en una solución de ácido clorhídrico al 37%. La Patente  
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. N.º 3.907.835 concedida a Kobylinski describe la producción de anhídrido maleico a partir de benceno, buteno, butadieno, butanol-2 ó pentanal-2 utilizando un catalizador de la fórmula  $U_{1-3}O_{6-16}P_{1-4}H_{2}O_{-4}$  y que contiene opcionalmente vanadio. Cuando está presente vanadio, el catalizador se prepara por mezcla de una sal de uranio anhidra con oxalato de vanadilo (la relación de vanadio a uranio es de 0,1:1 a 0,1:2) y adición de suficiente ácido fosfórico concentrado para dar una relación de uranio a fósforo de 0,2:1 a 2:1, en relación molar, y una relación de fósforo a oxígeno de 0,1:1 a 0,35:1 para precipitar el catalizador, el cual se seca a 29°C-140°C y se calienta a 420°C-500°C. El contenido de vanadio de este catalizador es preferiblemente de 6 a 40 por ciento en peso.

15 La sal anhidra de uranio es especialmente un fosfato preparado por adición de una base a una solución acuosa de nitrato de uranilo en ácido fosfórico concentrado y secado y calcinación para obtener el precipitado catalítico.

10

15

20

25

De interés particular es la Patente de EE.UU. N.º 3.977.998 concedida a Freerks y otros, que describe la oxidación 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 de fósforo en solución ácida que contiene un agente reductor en condiciones que proporcionen al menos 50 por ciento de los átomos de vanadio en forma tetravalente; (b) separación del precursor del catalizador preparado y (c) calcinación del precursor del catalizador a 350°C-660°C durante al menos dos horas, comprendiendo la mejora el hecho de que la

30

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-  
5 cla de ácido fosfórico que contiene suficiente ácido fosfo-  
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  
10  $P_{1,05}V_1O_x$  preparado por digestión de pentóxido de vanadio  
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-  
15 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-  
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  
20 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  
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-  
25 seía un 93 por ciento de los átomos de vanadio en forma de  
 $V^{+4}$ .

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 proporcionar un procedimiento mejorado para la oxidación en fase de vapor de n-butano, n-butenos, 1,3-butadieno o mezclas de los mismos a anhídrido maleico.

Es un objeto adicional de esta invención proporcionar un método para preparar un catalizador que comprende óxidos de vanadio y fósforo.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto un procedimiento 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, caracterizado por la mejora en la que el catalizador se prepara por las siguientes operaciones:

(a) formación de una suspensión de óxidos de un compuesto de vanadio que contiene vanadio pentavalente y un agente reductor inorgánico exento 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 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 alcalinotérreo 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

20

25

30

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.

5 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, aldehídos, tales como formaldehído y acetaldehído, o un alcohol secundario tal como etanol.

15 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> manométricos a fin de retener sustancialmente 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.

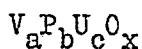
10 Aunque preferiblemente el compuesto que contiene vanadio pentavalente se pre-reduce antes de la reacción con el ácido fosfórico, se consiguen resultados beneficiosos haciendo reaccionar el pentóxido de vanadio con ácido fosfórico seguido por reacción con el agente reductor, o haciendo reaccionar los 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 espesa que contiene vanadio reducido inmediatamente antes de la adición de ácido fosfórico.

20

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

25



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<sup>(R)</sup>, 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.

#### 25 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  $20 \text{ cm}^3$ , equipado con un sistema de admisión de alimentación separada. Se cargaron en el reactor catalizadores preparados como se describe más adelante, y se calentaron a la temperatura 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-butano se mezcló previamente con una parte del aire en un tubo compacto de  $30 \text{ cm} \times 41 \text{ cm}$  a medida que la mezcla se dosificó a un separador que permitía sólo el paso de una corriente 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 residual con respecto a hidrocarburos de 4 átomos de carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y oxígeno, utilizando 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 cloruro de sebacilo sobre chromosorb.

5

10

15

20

#### Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 6

##### Ejemplos 1 a 4

Se preparó un catalizador de la fórmula  $V_{1,0}O_{1,15}U_{0,20}x^{0}w^{0}O_{0,166}$ , 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 horas para asegurar un mezclado íntimo y un grado de disper-

30

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-  
lento 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> 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  $900\text{ cm}^3$ . 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  $482^{\circ}\text{C}$  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  $135^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora bajo una presión autó-  
gena de  $30\text{ kg/cm}^2$  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  $110^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas, y se  
calcinó a  $482^{\circ}\text{C}$  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/cm<sup>2</sup> 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 /cm<sup>2</sup> manométricos durante 1/2 hora; se continuó el calenta-

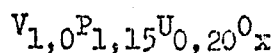
1 miento a 235°C bajo una presión autógena de 28,1 kg/cm<sup>2</sup> ma-  
nométricos. Se dejó que se enfriara el contenido, y se eva-  
poró a sequedad en una estufa a 110°C. El producto final re-  
sultante se calcinó a 482°C al aire durante 2 horas. El pro-  
5 ducto final era duro, quebradizo, y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

Parte A: Se pusieron 33,0 g de pentóxido de vanadio en digestión en 440 ml de ácido clorhídrico concentra-  
15 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

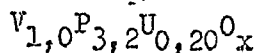
060678

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  
5 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.

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  
20 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  
25 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.

30 Ejemplos Comparativos 3 a 5

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)  
empleando una preparación a temperatura baja de una suspen-  
5 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

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  
5 de ácido fosfórico al 85% a 65°C además de 100-150 ml de  
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,  
10 la suspensión espesa se evaporó a 75°C y tenía un aspecto  
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.

#### Ejemplo Comparativo 5

20 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

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.

10 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  
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/cm<sup>2</sup> 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

30 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-

060678

1 ción constituida por 11,6 gramos de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  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 aña-  
dió 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 ca-  
lentó a reflujo y se añadieron 31,0 g de acetato de urani-  
lo 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 des-  
tilada para llevar el volumen hasta 500 ml. Se añadió gota  
a gota hidrato de hidrazina hasta que el color de la suspen-  
sión 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  $105^\circ\text{C}$ , y se calcinó durante 2 horas al aire a  $488^\circ\text{C}$ . El  
producto final era ligero, apelmusado, y de color azul-ver-  
de-gris.

20

Ejemplo 5 y Ejemplos Comparativos 7 a 9

Ejemplo 5

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

25

Se preparó una suspensión acuosa espesa constitui-  
da por 36,37 g de pentóxido de vanadio, 12,26 g de wolfra-  
mio metálico en polvo, y 600 ml de agua destilada. La sus-  
pensión 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 her-  
méticamente el autoclave, y el contenido se calentó a  $135^\circ\text{C}$

30

060678

1     bajo una presión autógena de 1,76-2,11 kg/cm<sup>2</sup> 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  
 5     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  $V_{1,0}P_{1,15}O_x + W^O_{0,166}$  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  
 20     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-  
 30  
 060678

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 as-  
pecto 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 cal-  
cinación, el producto final era de color verde-pardo inten-  
so.

#### 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  
15 redujo progresivamente a un ritmo de 40°C/hora hasta que se  
alcanzó una temperatura de 650°C. Se terminó el calenta-  
miento, y se enfrió la mezcla. El producto tenía un aspec-  
to duro, vítreo y un color verde-negro, estando cubierto  
con pequeños cristales de color verde-amarillo.

#### Ejemplos 6 a 21

20 Preparación de Diversos Catalizadores de la In-  
vención

#### Ejemplos 6 a 17

25 Se prepararon diversos catalizadores de la inven-  
ción que tenían la fórmula general  $V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}X_{0,05} +$   
 $W_{0,166}$ , 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 áci-  
do fosfórico al 85%. La cantidad del compuesto que contenía  
el componente X aparece en la Tabla siguiente:

1

## Condiciones del autoclave

Ejemplo	X =	Cantidad, gramos	Temp. °C	Presión, kg/cm <sup>2</sup> manométricos	
6	Ta	3,62	135	2,11	
5	7	Ge	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
10	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
15	17	(Misch metal)	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:

20

Ejemplo	X =	cantidad, gramos	Condiciones del autoclave		
			Temp. °C	Presión, kg/cm <sup>2</sup> manométricos	
25	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:

$$20 \quad \text{Conversión por Paso} = \frac{\text{Moles de ácido total calculados como anhídrido maleico}}{\text{Moles de alimentación de hidrocarburo}} \times 100$$

25 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.

30

060678

060678 30 25 80 5 10 5 1

TABLA I

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 aire- mentación molar:	Horas en servicio	Conversion por paso, %	Selectividad
		Baño	Lecho				
21	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>3</sub> , 166 (preparado en autoclave a 180°C)	491,7	505,6	98	4,0	36,1	36,6
22	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>3</sub> , 166 (preparado en autoclave a 180°C)	450	472,8	96	100,6	41,3	42,7
23	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>3</sub> , 166 (Preparado en autoclave a 180°C)	445,6	466,1	91	120,5	42,6	45,3
24	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>3</sub> , 166 (preparado en autoclave a 180°C)	465,6	476,7	93	172,0	49,4	53,4
25	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>3</sub> , 166 (Duplicado)	465,6	490,6	88,5	23,7	44,5	42,6
26	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>3</sub> , 166 (Duplicado)	453,3	477,8	86,0	30,1	43,7	45,7

+ 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 alir- mentación molar:		Horas en servicio	Conversion por paso, %
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	Air <sup>+</sup> selectividad		
33	V <sub>1</sub> , O <sub>2</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> 0,166 (preparado en autoclave a 135°C; preparado utilizando acetato de uranilo)	445	464,4	78,4	21,6	38,7	36,6
34	V <sub>1</sub> , O <sub>2</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> 0,166 (preparado en autoclave a 135°C; preparado utilizando acetato de uranilo)	424,4	440,6	80	147,0	46,2	48,5
35	V <sub>1</sub> , O <sub>2</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> 0,166 (preparado en autoclave a 235°C)	461,1	486,7	89	19,9	41,1	41,5
36	V <sub>1</sub> , O <sub>2</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> 0,166 (preparado en autoclave a 235°C)	449,4	476,7	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. 20C		Relación de alim- entación molar: Aire/n-butano	Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho			AT	Selectividad
Compar. 10	V <sub>1,0</sub> P <sub>1,15</sub> U <sub>0,20</sub> x (preparado utilizando HCl)	484	500	97	8,0	41,2	44,6
C-11	V <sub>1,0</sub> P <sub>1,15</sub> U <sub>0,20</sub> x (preparado utilizando HCl)	484	500	91	107,0	41,2	44,1
C-12	V <sub>1,0</sub> P <sub>1,15</sub> U <sub>0,20</sub> x (preparado utilizando HCl)	484	506	61	126,0	39,9	42,9
C-13	V <sub>1,0</sub> P <sub>1,15</sub> U <sub>0,20</sub> x (preparado utilizando HCl)	485	501	84	201	41,7	43,3
C-14	V <sub>1,0</sub> P <sub>1,15</sub> U <sub>0,20</sub> x (HCl, duplicado I)	490,6	510	76	4,9	40,2	43,3
C-15	V <sub>1,0</sub> P <sub>1,15</sub> U <sub>0,20</sub> x (HCl, duplicado I)	487,8	507,2	75	94,7	34,0	36,0

\* Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

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	Conversion por paso, %		
	Baño	Lecho	Aire/n-butano	AT <sup>+</sup>	Selectividad		
C-16	V <sub>1</sub> , O <sub>P1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x (HCl, duplicado I)	456,1	468,3	76	99	37,9	50,3
C-17	V <sub>1</sub> , O <sub>P1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x (HCl, duplicado I)	483,9	501,7	74	101	38,9	42,0
C-18	V <sub>1</sub> , O <sub>P1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x (HCl, duplicado I)	429,4	451,7	74	120	11,5	50,0
C-19	V <sub>1</sub> , O <sub>P1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x (HCl, duplicado I)	445	465,6	26	123	27,8	52,0
C-20	V <sub>1</sub> , O <sub>P1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x (HCl, duplicado II)	480	490	113	2,0	53,9	53,0
C-21	V <sub>1</sub> , O <sub>P1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x (HCl, duplicado II)	484	501	87	20,5	48,7	50,0

+ 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 alimentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	AT <sup>+</sup> Selectividad			
C-22	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 150 <sup>o</sup> C x (HCl, duplicado II)	482	504	88	93,3	93,3	37,4	39,2
C-23	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 150 <sup>o</sup> C x (HCl, duplicado II)	485	497	45	99	99	54,9	60,0
C-24	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 150 <sup>o</sup> C x (HCl, duplicado II)	484	495	44	102	102	51,2	58,7
C-25	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 150 <sup>o</sup> C x (HCl, duplicado II)	491	505	45	105	105	48,9	53,3
C-26	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 150 <sup>o</sup> C x (HCl, duplicado II)	489	504	44	108	108	39,5	44,9
C-27	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 150 <sup>o</sup> C x (preparado utilizando ácido oxálico)	537	537	92	1,2	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, %	
		Baño	Lecho			AF <sup>+</sup>	Selectividad
C-28	V <sub>1</sub> , O <sub>1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x + W <sup>0</sup> O, 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 <sub>1</sub> , O <sub>1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x + W <sup>0</sup> O, 166 (segunda preparación a tem peratura baja)	546,1	546,1	87,5	3,5	13,1	30,2
C-30	V <sub>1</sub> , O <sub>1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x + W <sup>0</sup> O, 166 (duplicado a temperatura baja)	554,4	554,4	92	27,9	4,6	9,5
C-31	V <sub>1</sub> , O <sub>1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x + W <sup>0</sup> O, 166 (preparado en autoclave a 110°C)	504,4	515	81	3,6	17,3	31,0
C-32	V <sub>1</sub> , O <sub>1</sub> , 15 U <sub>0</sub> , 20 <sup>0</sup> x + W <sup>0</sup> O, 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		Am <sup>+</sup>	Selectividad
C-33	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sub>0</sub> O <sub>1</sub> , 166 (preparado en autoclave a 110°C: preparado utilizan do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> coloidal)	468,3	486,1	88	35,8	40,4	40,9
C-34	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sub>0</sub> O <sub>1</sub> , 166 (preparado en autoclave a 110°C: preparado utilizan do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> coloidal)	463,9	482,2	85	61,9	41,1	42,4
C-35	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sub>0</sub> O <sub>1</sub> , 166 (preparado en autoclave a 110°C: preparado utilizan do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> coloidal)	401,7	406,7	87	81,3	27,14	55,6
C-36	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> , 15U <sub>0</sub> , 20O <sub>x</sub> + W <sub>0</sub> O <sub>1</sub> , 166 (preparado formando previa- mente V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , y redu- ciendo luego el V <sup>+5</sup> )	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-O

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

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

30  
060678

25 20 15 10 5 1

TABLA II (continuación)

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

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C		Relación de ali- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %
		Baño	Lecho	Aire/n-butano	AT <sup>+</sup> Selectividad		
C-40	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> ,15O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>1,166</sub> (evaporación en baño de vapor, duplicado)	518,3	529,4	90	90	20	34,1 39
C-41	V <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> ,15O <sub>x</sub> + W <sup>0</sup> O <sub>1,166</sub> (evaporación en baño de vapor, duplicado)	527,8	540	90	90	23,8	34,7 37
C-42	VPO <sub>5</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	537,8	537,8	89	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



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

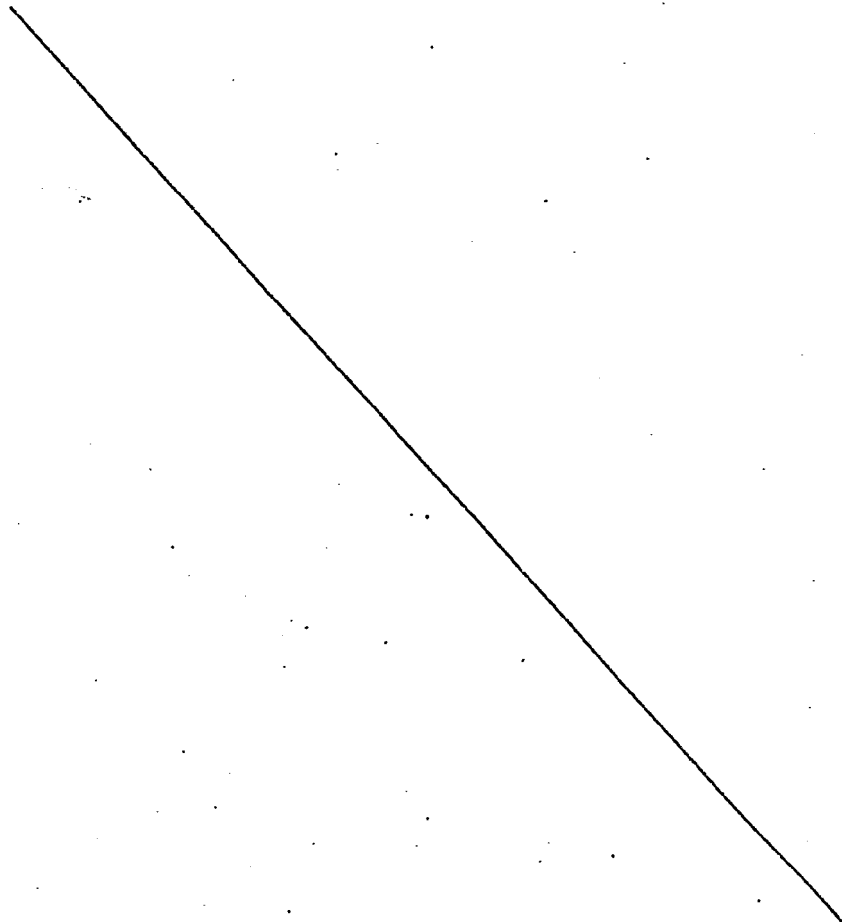


TABLA IV

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

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

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

30  
060678

25

20

15

10

5

1

TABLA IV (continuación)

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

Ejemplo	Catalizador	Temp. °C	Relación de alir- mentación molar:		Horas en servicio	Conversión por paso, %	
			Lecho	Aire/n-butano			
57	$V_1, 0P_1, 15U, 20(Misch) 0, 05^0x$ + $W^0 0, 166$	489,4	506,1	74	20,4	24,68	25,2
58	$V_1, 0P_1, 15U, 20K_0, 02^0x$ + $W^0 0, 166$	471,1	488,9	66	44,4	30,79	33,1
59	$V_1, 0P_1, 15U, 20Li_0, 02^0x$ + $W^0 0, 166$	487,8	532,2	69	92,0	24,33	24,3
60	$V_1, 0P_1, 15U, 20Ga_0, 02^0x$ + $W^0 0, 166$	476,7	506,7	73	119,2	31,95	23,9

+ Anhídrido maleico de 98% de pureza como mínimo.

30 25 20 15 10 5 1

060678

TABLA V

Reacción de 2-buteno 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/2-buteno	AT
61	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}Ta_{0,05}O_x + W_{0,166}$	371,1	384,4	69	28,4	35,06	35,1
62	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}Ta_{0,05}O_x + W_{0,166}$	372,2	381,1	66	53,6	24,12	27,4
63	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}(Misch)_{0,05}O_x + W_{0,166}$	361,7	375,6	83	24,3	35,13	35,1
64	$V_{1,0}P_{1,15}U_{0,20}K_{0,02}O_x + W_{0,166}$	360	381,1	67	46,3	35,78	35,8

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un procedimiento para preparar un catalizador que comprende los óxidos mixtos de vanadio y fósforo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de: (a) formación de una suspensión acuosa espesa 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) calcinar el catalizador seco a una temperatura de 250°C a 600°C en presencia de un gas que contiene oxígeno.

25 2ª.- Un procedimiento para preparar un catalizador.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. AGO. 1978

30 P. A.  
Alberto de Elizaburu  
Por Poder.