

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 658**

51 Int. Cl.:

**B01J 27/198** (2006.01)

**B01J 35/02** (2006.01)

**C07C 51/215** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2009 PCT/EP2009/067661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10072723**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2009 E 09795778 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2379222**

54 Título: **Catalizador y procedimiento para la preparación de anhídrido maleico**

30 Prioridad:

**22.12.2008 EP 08172635**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.02.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DOBNER, CORNELIA KATHARINA;  
ALTWASSER, STEFAN;  
WILMER, HAGEN y  
ROSOWSKI, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 700 658 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Catalizador y procedimiento para la preparación de anhídrido maleico

La presente invención se refiere a un catalizador para la preparación de anhídrido maleico (MSA) mediante oxidación parcial en fase gaseosa. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de anhídrido maleico usando el catalizador de acuerdo con la invención.

Para la oxidación en fase gaseosa con catálisis heterogénea, se conduce en general una mezcla de un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, y el hidrocarburo que va a ser oxidado, a través de una multiplicidad de tubos dispuestos en un reactor, en los cuales se encuentra un relleno de artículos moldeados de catalizador.

Los catalizadores heterogéneos a base de pirofosfato de vanadilo  $(VO)_2P_2O_7$  (denominados catalizadores VPO) son usados en la oxidación industrial de hidrocarburos, como por ejemplo n-butano, hasta anhídrido maleico. La velocidad de esta oxidación con catálisis heterogénea en fase gaseosa está limitada por las denominadas influencias de transporte interno. Para ello, la difusión de reactivos sobre la superficie exterior del catalizador no influye en la velocidad de transformación, sino que la velocidad de difusión en la estructura de los poros del catalizador, representa la etapa limitante.

La limitación de transporte de sustancia puede ser disminuida mediante el aumento de la porosidad del catalizador. Para ello a la masa con actividad catalítica se añaden formadores de poro, es decir compuestos orgánicos que se incineran por el calentamiento posterior. Sin embargo, a esta optimización se ponen límites, porque el artículo catalizador moldeado excesivamente poroso ya no exhibe suficiente estabilidad mecánica.

La optimización de la geometría del artículo moldeado ofrece otra posibilidad para el mejoramiento de estos catalizadores. Esta determina tanto la superficie exterior del catalizador, como también la resistencia que oponen las partículas de catalizador al gas que las atraviesa y con ello la caída de presión que tiene que ser superada entre la entrada del reactor y la salida del reactor. Mediante el uso de partículas de catalizador más pequeñas se aumenta concretamente la superficie exterior y con ello la actividad del catalizador, pero simultáneamente aumenta la pérdida de presión. A la variación en la geometría del artículo moldeado se imponen además limitaciones, de modo que el catalizador obtenido exhiba una suficiente estabilidad mecánica y por ejemplo en el llenado en los tubos de reacción no debería ocurrir ninguna ruptura excesiva. Las geometrías con partes ampliamente sobresalientes, puentes delgados y similares, exhiben en general una estabilidad mecánica insuficiente.

Se pretende por consiguiente una geometría de catalizador que exhiba una gran superficie exterior, una baja pérdida de presión y suficiente estabilidad mecánica.

Del documento US 4,283,307 surge un catalizador de oxidación para la oxidación parcial de n-butano hasta MSA, en forma de un comprimido con perforación central.

El documento US 5,168,090 describe un artículo catalizador moldeado para la preparación de MSA, cuya superficie exterior exhibe al menos un espacio hueco y cuyo volumen geométrico corresponde a 30 a 67 % del volumen del artículo geométrico libre de espacio hueco y que exhibe una relación de la superficie geométrica exterior al volumen geométrico de al menos  $20 \text{ cm}^{-1}$ . En especial, el documento US 5,168,090 ilustra cilindros con 3 ranuras equidistantes en la superficie exterior, que corren paralelas al eje del cilindro.

El documento WO 01/68245 divulga un catalizador para la preparación de anhídrido maleico mediante oxidación en fase gaseosa con catálisis heterogénea, el cual exhibe una estructura que tiene forma esencialmente de cilindro hueco, en el que la estructura que tiene forma de cilindro hueco exhibe una determinada relación de la altura al diámetro de la abertura que lo atraviesa y una determinada relación de la superficie geométrica al volumen geométrico.

El documento WO 03/078057 describe un catalizador para la preparación de anhídrido maleico, que comprende una masa con actividad catalítica que contiene vanadio, fósforo y oxígeno y exhibe una estructura que tiene forma esencialmente de cilindro hueco, cuya densidad  $d_p$  geométrica es suficiente para determinadas condiciones.

El documento WO 2007/051 602 describe un artículo catalizador moldeado para la preparación de anhídrido maleico, en el que el cuerpo base que envuelve geoméricamente al artículo catalizador moldeado es un prisma y el artículo catalizador moldeado está dotado con tres aberturas que lo atraviesan. El artículo catalizador moldeado debería exhibir una sección transversal triangular con vértices redondeados.

El documento EP-A 1 120 390 describe un procedimiento para la preparación de 1,2-dicloroetano mediante oxiclорación de eteno, sobre un relleno de partículas de catalizador. La partícula de catalizador puede estar presente como cilindro con perforaciones axiales.

El documento JP 06-170239 divulga un artículo catalizador moldeado para la síntesis de aldehídos y ácidos carboxílicos insaturados, con un cuerpo cilíndrico y al menos dos perforaciones.

La presente invención basa su objetivo en revelar un artículo catalizador moldeado para la preparación de MSA, que exhibe una gran superficie exterior, una baja pérdida de presión y suficiente estabilidad mecánica. En particular, la invención basa el objetivo en revelar un artículo catalizador moldeado que hace posible un elevado rendimiento en la oxidación parcial en fase gaseosa y elevada selectividad respecto a MSA, para baja pérdida de presión.

De acuerdo con la invención, el objetivo es logrado mediante un artículo catalizador moldeado, para la preparación de anhídrido maleico, mediante oxidación en fase gaseosa de un hidrocarburo con por lo menos cuatro átomos de carbono, con una masa catalíticamente activa que contiene vanadio, fósforo y oxígeno, en la que el artículo catalizador moldeado exhibe un cuerpo esencialmente cilíndrico con un eje longitudinal, en el que el cuerpo cilíndrico exhibe cuatro perforaciones interiores que lo atraviesan de manera esencialmente paralela al eje de cilindro del cuerpo, la suma de las superficies de cobertura de las perforaciones interiores es igual o mayor a la superficie exterior de cobertura del cuerpo cilíndrico, y tanto la separación más pequeña de las perforaciones interiores entre ellas, como también la separación más pequeña de las perforaciones interiores hasta la superficie exterior de la envoltura del cuerpo es en cada caso al menos 6% del diámetro del cuerpo cilíndrico. El artículo catalizador moldeado exhibe un cuerpo esencialmente cilíndrico, es decir un cuerpo con sección transversal circular y superficies de cobertura paralelas al plano. El concepto "esencialmente" comprende las desviaciones de la geometría ideal, como por ejemplo ligeras deformaciones de la estructura circular, superficies de cobertura dirigida de manera no paralela al plano, bordes y esquinas desprendidos, rugosidad superficial o indentaciones en la superficie de la chaqueta, la superficie de la cobertura o la superficie interior de las perforaciones que los atraviesan en el artículo catalizador moldeado de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, el cuerpo cilíndrico exhibe cuatro perforaciones interiores.

Las perforaciones interiores exhiben preferiblemente una sección transversal redonda u oval, en particular una sección transversal redonda. En general, todas las perforaciones interiores exhiben la misma sección transversal.

En formas preferidas de realización, los ejes centrales de las perforaciones interiores están equidistantes de la cobertura de un cilindro, que es concéntrica a la cobertura del cuerpo cilíndrico. Preferiblemente, la relación del diámetro  $d_2$  de una perforación interior al diámetro exterior  $d_1$  del cuerpo cilíndrico es 0,2 a 0,35. Preferiblemente la relación del diámetro  $d_3$  de la cobertura del cilindro, sobre el que están los ejes centrales de las perforaciones interiores, al diámetro  $d_1$  exterior del cuerpo cilíndrico es 0,53 a 0,60.

Mediante el uso de dos o más perforaciones interiores opuestas a un cilindro hueco simple, para fracción de espacio hueco comparable, puede agrandarse fuertemente la superficie que se forma por las superficies de cobertura de las perforaciones interiores.

De acuerdo con la invención, la suma de las superficies de cobertura de las perforaciones interiores es igual o mayor a la superficie de cobertura exterior del cuerpo cilíndrico.

Para obtener una suficiente estabilidad mecánica, tanto la separación más pequeña de las perforaciones interiores una a otra, como también la separación más pequeña de las perforaciones hasta la superficie de cobertura exterior del artículo, es en cada caso al menos 6, en particular al menos 7 % del diámetro  $d_1$  del cuerpo cilíndrico. La relación de la altura  $h$  del cuerpo cilíndrico al diámetro  $d_2$  de las perforaciones interiores es preferiblemente máximo 3,5 en particular 2,2 a 3,4. Por favor verifique que debería estar en 3,5.

La relación de la superficie  $A_{geo}$  geométrica al volumen  $V_{geo}$  geométrico es preferiblemente de por lo menos  $2,0 \text{ mm}^{-1}$ , por ejemplo 2,05 a  $2,6 \text{ mm}^{-1}$  preferiblemente 2,1 a  $2,4 \text{ mm}^{-1}$ . La superficie  $A_{geo}$  geométrica y el volumen  $V_{geo}$  geométrico son el resultado de las mediciones macroscópicas exteriores del artículo catalizador moldeado, considerando el diámetro  $d_1$  exterior, la altura  $h$  y el diámetro  $d_2$  y número de perforaciones interiores.

Preferiblemente la relación de volumen  $V_{geo}$  geométrico del cuerpo cilíndrico al volumen teórico  $V_{total}$  de un cilindro completo correspondiente con la misma altura  $h$  y el mismo diámetro  $d_1$  exterior es máximo 0,85, en particular 0,55 a 0,72.

En general, el diámetro  $d_1$  exterior del cuerpo cilíndrico es de 3 a 10 mm, preferiblemente 4 a 8 mm, en particular 5 a 7 mm, la altura  $h$  del cuerpo cilíndrico es de 1 a 10 mm, preferiblemente 2 a 6 mm, en particular 3 a 5 mm, y el diámetro  $d_2$  de cada perforación interior es 0,5 a 4 mm, preferiblemente 1 a 3 mm.

El artículo catalizador moldeado es preferiblemente poroso y exhibe en particular un volumen específico de poro de por lo menos 0,30 ml/g, de modo particular preferiblemente por lo menos 0,35 ml/g, por ejemplo de 0,38 a 0,50 ml/g. El volumen específico de poro PV es el volumen específico de poro (integral) determinado mediante porosimetría con mercurio, de acuerdo con DIN Nr. 66133.

5 El artículo catalizador moldeado de acuerdo con la invención puede ser un catalizador completo o un catalizador mixto. Se entiende por un catalizador completo, un artículo moldeado que consiste esencialmente de modo completo en la masa catalíticamente activa. Se entiende por un catalizador mixto, un artículo moldeado que contiene la masa catalíticamente activa en forma diluida en mezcla con un material de soporte. Como materiales de soporte adecuados para los catalizadores mixtos se mencionan por ejemplo óxido de aluminio, dióxido de silicio, silicatos de aluminio, dióxido de zirconio, dióxido de titanio o mezclas de ellos.

Para la preparación de catalizadores completos o mixtos, se moldea una masa catalíticamente activa o bien una masa de precursor, que mediante calcinación puede ser transformada en una forma catalíticamente activa, dado el caso en mezcla con un soporte inerte en polvo, hasta un artículo catalizador moldeado de acuerdo con la invención.

10 A las masas que van a ser moldeadas pueden añadirse formadores de poros. Los formadores de poros son sustancias que son usadas para la preparación focalizada de artículos moldeados porosos. Por regla general son compuestos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y/o nitrógeno, los cuales son añadidos antes del moldeo del catalizador y para la subsiguiente activación del catalizador son retirados nuevamente en parte predominante mediante sublimación, descomposición y/o evaporación. El catalizador listo puede contener residuos o productos de descomposición del formador de poros. Son formadores de poros adecuados por ejemplo ácidos grasos, como ácido palmítico o ácido esteárico, ácidos dicarboxílicos como ácido oxálico o ácido malónico, ciclodextrinas o polietilenglicoles. Se prefiere el uso de ácido malónico. En caso de usarse, el formador de poros es utilizado preferiblemente en una cantidad de 16 a 40 partes en peso, en particular 20 a 25 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la masa catalíticamente activa.

20 El artículo catalizador moldeado de acuerdo con la invención posee de manera ventajosa una superficie BET de más de 15 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de más de 15 a 50 m<sup>2</sup>/g y en particular de más de 15 a 40 m<sup>2</sup>/g. exhiben ventajosamente un volumen de poro de más de 0,1 ml/g, preferiblemente de 0,15 a 0,6 ml/g y en particular de 0,3 a 0,5 ml/g.

25 El moldeo ocurre preferiblemente mediante formación de comprimido. La formación del comprimido es un procedimiento de aglomeración por compresión. Al respecto se empaca un material a granel en polvo o previamente aglomerado, en una herramienta de compresión con una denominada matriz entre dos sellos y mediante compresión uniaxial se comprime y moldea hasta un comprimido sólido. Este procedimiento es organizado en cuatro secciones: dosificación, compresión (moldeo elástico), moldeo plástico y expulsión. La formación de comprimido ocurre por ejemplo en las denominadas prensas de curso circular o prensas excéntricas.

30 Para la formación de las perforaciones interiores, el sello superior y/o el sello inferior exhiben espinas sobresalientes. También es posible dotar los sellos de la prensa con varias espinas móviles, de modo que un sello puede estar constituido por ejemplo por cinco sellos parciales ("sello anular" con cuatro "perforaciones" y cuatro espinas).

35 La fuerza de presión en la formación del comprimido causa la compresión del material a granel. En la práctica, se ha establecido ajustar de manera focalizada la denominada estabilidad a la presión lateral de las briquetas, mediante elección de la correspondiente fuerza de presión y verificar con muestras. Se entiende por estabilidad a la presión lateral aquella fuerza para la cual se rompe el artículo catalizador moldeado, que se encuentra entre dos placas de plano paralelo, en la que las dos superficies de tapa de plano paralelo del cuerpo cilíndrico están aquí en ángulo recto a las placas de plano paralelo.

40 Para la formación de comprimidos pueden usarse agentes auxiliares de formación de comprimidos, como grafito o estearato de magnesio. Se prefiere el uso de un grafito con una superficie específica de 0,5 a 5 m<sup>2</sup>/g y un diámetro d<sub>50</sub> de partícula de 40 a 200 µm, como se describe en el documento WO 2008/087116.

45 Como alternativa para la formación de comprimidos se menciona por ejemplo la extrusión. En esta variante se prepara la masa por ejemplo del material a granel para obtener una masa con capacidad de extrusión. Esta puede ser entonces extrudida hasta una cuerda con varios canales en el interior y la cuerda puede ser cortada en piezas cilíndricas.

50 La masa catalíticamente activa contiene vanadio, fósforo y oxígeno. La relación de átomos de fósforo/vanadio es en general de 0,9 a 1,5, preferiblemente 0,9 a 1,2, en particular 1,0 a 1,1. El estado medio de oxidación del vanadio es preferiblemente +3,9 a +4,4 y preferiblemente 4,0 a 4,3. Por ejemplo en los documentos US 5,275,996, US 5,641,722, US 5,137,860, US 5,095,125 o US 4,933,312 se describen masas activas adecuadas.

Los catalizadores de acuerdo con la invención pueden contener además los denominados promotores. Como promotores adecuados se mencionan los elementos de los grupos 1 a 15 del sistema periódico de elementos, así como sus compuestos. Por ejemplo en los documentos de divulgación WO 97/12674 y WO 95/26817 así como las patentes US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 y US 4,795,818 se describen promotores adecuados. Como

promotores se prefieren compuestos de los elementos cobalto, molibdeno, hierro, zinc, hafnio, zirconio, litio, titanio, cromo, manganeso, níquel, cobre, boro, silicio, antimonio, estaño, niobio y bismuto, de modo particular preferiblemente molibdeno, hierro, zinc, antimonio, bismuto, litio. Los catalizadores de acuerdo con la invención que tienen promotores pueden contener uno o varios promotores. El contenido de promotores en el catalizador listo es en total en general no mayor a aproximadamente 5 % en peso, calculado en cada caso como óxido. Se prefieren aquellas masas que no contienen promotores, y aquellas que contienen como promotor hierro o molibdeno.

A continuación se aclaran las etapas esenciales de la fabricación de catalizador preferido, con formación de un denominado polvo precursor, moldeo y subsiguiente calcinación.

(a) Reacción de un compuesto de vanadio pentavalente con un solvente orgánico reductor, en presencia de un compuesto de fósforo, bajo calentamiento. Dado el caso, esta etapa puede ser ejecutada en presencia de un material de soporte en polvo, disperso. Se prefiere la reacción sin adición de material de soporte.

(b) Aislamiento del precursor de catalizador formado que contiene vanadio, fósforo, oxígeno ("precursor de VPO"), por ejemplo mediante filtración o evaporación.

(c) Secado del precursor de VPO y preferiblemente moldeo previo inicial mediante cocimiento a una temperatura de 250 a 350 °C. Con el polvo de precursor de VPO seco y preferiblemente cocido puede ahora mezclarse dado el caso el material de soporte en polvo y/o un denominado formador de poros, como por ejemplo ácido esteárico, celulosa o parafina.

(d) Moldeo mediante transformación en la estructura de acuerdo con la invención. El moldeo ocurre preferiblemente mediante formación de comprimidos, preferiblemente con mezcla previa de un denominado lubricante, como por ejemplo grafito.

(e) Formación previa del precursor de VPO moldeado, mediante calentamiento en una atmósfera que contiene oxígeno (O<sub>2</sub>), óxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O) y/o gas inerte.

Mediante la duración del tratamiento y atmósfera de gas adecuadas, combinación de temperaturas, duración del tratamiento y atmósferas de gas ajustadas al respectivo sistema de catalizador, puede influirse en las propiedades mecánicas y catalíticas del catalizador.

Como compuestos pentavalentes de vanadio pueden usarse óxidos, ácidos y sales orgánicas e inorgánicas, que contienen vanadio pentavalente o sus mezclas. Se prefiere el uso de pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) y polivanadato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub>), en particular pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). El compuesto de vanadio pentavalente presente como sólido es usado en forma de un polvo, preferiblemente en una zona de núcleo de 50 a 500 μm).

Como compuestos de fósforo pueden usarse compuestos de fósforo con acción reductora, como por ejemplo ácido fosforoso, también como compuestos de fósforo pentavalente, como por ejemplo pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ácido ortofosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido pirofosfórico (H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ácidos polifosfóricos de la fórmula general H<sub>n+2</sub>P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> con n ≥ 3 o sus mezclas. Se prefiere el uso de compuestos de fósforo pentavalente. Comúnmente, se indica el contenido de los mencionados compuestos y mezclas en % en peso, referido a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Se prefiere el uso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 80 a 110%, de modo particular preferiblemente de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 95 a 110% y de modo muy particular preferiblemente de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 100 a 105%.

Como solvente con acción reductora se usa preferiblemente un alcohol primario o secundario, no cíclico o cíclico, no ramificado o ramificado, saturado, con 3 a 6 átomos de carbono, así como sus mezclas. Se prefiere el uso de un alcohol C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> primario o secundario, ramificado o no ramificado o el uso de ciclopentanol o ciclohexanol.

Como alcoholes adecuados se mencionan n-propanol (1-propanol), isopropanol (2-propanol), n-butanol (1-butanol), sec-butanol (2-butanol), isobutanol (2-metil-1-propanol), 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol, 2, 2-dimetil-1-propanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-metil-1-hexanol, 3-metil-1-pentanol, 4-metil-1-pentanol, 3-metil-2-pentanol, 4-metil-2-pentanol, 2, 2-dimetil-1-butanol, 2, 3-dimetil-1-butanol, 3, 3-dimetil-1-butanol, 3,3-dimetil-2-butanol, ciclopentanol, ciclohexanol y sus mezclas.

De modo muy particular se prefieren n-propanol (1-propanol), n-butanol (1-butanol), isobutanol (2-metil-1-propanol), 1-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y ciclohexanol, en particular isobutanol.

La unión de los componentes puede ocurrir de diferente modo y forma, por ejemplo en un recipiente con agitación. La cantidad de solvente con efecto reductor debería estar sobre la cantidad estequiométricamente necesaria para la reducción del vanadio desde el estado de oxidación +5 a un estado de oxidación en el intervalo +3,5 a +4,5. Por regla general, la cantidad del solvente con efecto reductor que va a añadirse es medida de modo que es suficiente para la suspensión del compuesto de vanadio pentavalente, lo cual hace posible una mezcla intensa con el

compuesto de fósforo que va a añadirse.

La suspensión es calentada para la reacción de los compuestos mencionados y formación del precursor de catalizador. El intervalo de temperatura que va a ser elegido depende de diferentes factores, en particular del efecto reductor y del punto de ebullición de los componentes. En general se ajusta una temperatura de 50 a 200°C, preferiblemente de 100 a 200°C. La reacción a temperatura elevada requiere en general varias horas.

Los compuestos promotores pueden ser añadidos en cualquier instante de tiempo. Son compuestos promotores adecuados por ejemplo los acetatos, acetilacetato, oxalatos, óxidos o alcóxidos de los metales promotores mencionados anteriormente, como por ejemplo acetato de cobalto, acetilacetato de cobalto (II), cloruro de cobalto (II), óxido de molibdeno (VI), cloruro de molibdeno (III), acetilacetato de hierro (III), cloruro de hierro (III), óxido de zinc (II), acetilacetato de zinc (II), cloruro de litio, óxido de litio, cloruro de bismuto (III), etilhexanoato de bismuto (III), etilhexanoato de níquel (II), oxalato de níquel (II), cloruro de zirconio, butóxido de zirconio (IV), etóxido de silicio (IV), cloruro de niobio (V)-y óxido de niobio (V).

Una vez terminado el tratamiento con temperatura mencionado anteriormente, se aísla el precursor de catalizador formado, en el que antes del aislamiento dado el caso puede interponerse aún una fase de enfriamiento así como una fase de almacenamiento o envejecimiento de la mezcla fría de reacción. En el aislamiento se separa el precursor de catalizador sólido, de la fase líquida. Son métodos adecuados por ejemplo filtración, decantación o centrifugación. Preferiblemente el precursor de catalizador es aislado mediante filtración.

El precursor de catalizador aislado puede ser procesado nuevamente en estado no lavado o lavado. Preferiblemente el precursor de catalizador aislado es lavado con un solvente adecuado, para eliminar por ejemplo agente reductor todavía adherido (por ejemplo alcohol) o sus productos de degradación. Son solventes adecuados por ejemplo alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol), hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos (por ejemplo pentano, hexano, éter de petróleo, benceno, tolueno, xilenos), cetonas (por ejemplo acetona, 2-butanona, 3-pentanona), éteres (por ejemplo 1,2-dimetoxietano, tetrahydrofurano, 1,4-dioxano) o sus mezclas. Si el precursor de catalizador es lavado, entonces se usan preferiblemente 2-propanona y/o metanol y de modo particular preferiblemente metanol.

Después del aislamiento del precursor de catalizador o bien después del lavado, en general se seca el sólido.

El secado puede ser ejecutado bajo diferentes condiciones. En general es ejecutado a presión reducida o presión atmosférica. La temperatura de secado está por regla general en 30 a 250 °C. Preferiblemente el secado es ejecutado a una presión de 1 a 30 kPa abs y una temperatura de 50 a 200 °C bajo atmósfera de gas residual que tiene oxígeno o es libre de oxígeno, como por ejemplo aire o nitrógeno.

En una forma preferida de realización para el moldeo, se mezcla intensamente el polvo de precursor de catalizador con aproximadamente 2 a 4 % en peso de grafito y se compacta previamente. Las partículas compactadas previamente son comprimidas hasta el artículo catalizador moldeado.

En otra forma de realización para el moldeo, se mezcla intensamente el polvo de precursor de catalizador con aproximadamente 2 a 4 % en peso de grafito y adicionalmente con 5 a 40 % en peso, en particular 20 a 25 % en peso, de un formador de poro y se trata adicionalmente y se moldea como se describió anteriormente.

El precursor de VPO moldeado es preformado (calcinado) mediante calentamiento en una atmósfera que contiene oxígeno (O<sub>2</sub>), óxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O) y/o gas inerte, en un intervalo de temperatura de 250 a 600 °C.

Como gases inertes adecuados se mencionan por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono y gases nobles.

La calcinación puede ser ejecutada de manera discontinua, por ejemplo en un horno de eje, horno de bandeja, horno mufla o cámara de calentamiento o de modo continuo, por ejemplo en un tubo rotatorio, horno de calcinación en banda u horno rotatorio de esferas. Pueden contener diferentes secciones sucesivas respecto a la temperatura como calentamiento, mantenimiento constante la temperatura o enfriamiento y sucesivas secciones diferentes respecto a las atmósferas como por ejemplo atmósferas gaseosas que contienen oxígeno, que contienen vapor de agua, que están libres de oxígeno. Por ejemplo en los documentos de patente US 5,137,860 y US 4,933,312 y el documento de divulgación WO 95/29006 se describen procedimientos adecuados de moldeo previo. De modo particular se prefiere la calcinación continua en un horno de calcinación en banda con por lo menos dos, por ejemplo dos a 10 zonas de calcinación, las cuales exhiben dado el caso una diferente atmósfera de gas y una diferente temperatura. Mediante la combinación adecuada de temperaturas, duraciones de tratamiento y atmósferas gaseosas, adaptadas al respectivo sistema de catalizador, puede influirse en las propiedades mecánicas y catalíticas del catalizador y con ello ajustarlas de manera focalizada.

Se prefiere una calcinación, en la cual el precursor de catalizador

(i) es calentado en por lo menos una zona de calcinación en una atmósfera oxidante con un contenido de oxígeno de 2 a 21 % en volumen, a una temperatura de 200 a 350 °C y es dejado bajo estas condiciones hasta que se ajusta el promedio de estado de oxidación deseado del vanadio; y

5 (ii) en por lo menos otra zona de calcinación en una atmósfera no oxidante con un contenido de oxígeno de  $\leq 0,5$  % en volumen y contenido de óxido de hidrógeno de 20 a 75 % en volumen, es calentado a una temperatura de 300 a 500 °C y dejado bajo estas condiciones por  $\geq 0,5$  horas.

10 En la etapa (i) se deja el precursor de catalizador en una atmósfera con efecto oxidante con un contenido de oxígeno molecular de en general 2 a 21 % en volumen y preferiblemente de 5 a 21 % en volumen, a una temperatura de 200 a 350 °C y preferiblemente de 250 a 350 °C durante un período de tiempo que es eficaz para ajustar el promedio de estado de oxidación deseado del vanadio. En general, en la etapa (i) se usan mezclas de oxígeno, gases inertes (por ejemplo nitrógeno o argón), óxido de hidrógeno (vapor de agua) y/o aire así como aire. Desde el punto de vista del precursor del catalizador conducido a través de la(s) zona(s) de calcinación, la temperatura durante la etapa (i) de calcinación puede ser mantenida constante, en promedio aumentar o descender. Puesto que a la etapa (i) antecede en general una fase de calentamiento, por regla general la temperatura aumenta primero, para nivelarse entonces en el valor final deseado. Por ello, en general la zona de calcinación de la etapa (i) está precedida por lo menos por otra zona de calcinación para el calentamiento del precursor de catalizador.

15 El intervalo de tiempo durante el cual se mantiene el cocimiento en la etapa (i), es elegido para el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente de modo que se ajusta un promedio de estado de oxidación del vanadio, a un valor de +3,9 a +4,4, preferiblemente de +4,0 a +4,3.

20 Puesto que por razones de equipo y tiempo, la determinación del promedio de estado de oxidación del vanadio durante la calcinación es realizada sólo de modo extremadamente difícil, de manera ventajosa debe determinarse experimentalmente en ensayos previos el intervalo de tiempo necesario. Por regla general, para ello sirve una serie de mediciones, para las cuales se realiza el cocimiento bajo condiciones definidas, en la que después de diferentes tiempos las muestras son retiradas del sistema, enfriadas y analizadas respecto al promedio de estado de oxidación del vanadio.

25 El intervalo de tiempo requerido para la etapa (i) depende en general de la naturaleza del precursor de catalizador, de la temperatura ajustada y la atmósfera de gas elegida, en particular el contenido de oxígeno. En general, el intervalo de tiempo en la etapa (i) es extendido a una duración de más de 0,5 horas y preferiblemente de más de 1 hora. En general, es suficiente el intervalo de tiempo de hasta 4 horas, preferiblemente de hasta 2 horas, para el ajuste del promedio de estado de oxidación deseado. Bajo condiciones ajustadas de modo correspondiente (por ejemplo zona inferior del intervalo de temperatura y/o menor contenido de oxígeno molecular) puede ser necesario sin embargo también un periodo de tiempo mayor a 6 horas.

30 En la etapa (ii) se deja el intermedio de catalizador obtenido en una atmósfera no oxidante con un contenido de oxígeno molecular de  $\leq 0,5$  % en volumen y un contenido de óxido de hidrógeno (vapor de agua) de 20 a 75 % en volumen, preferiblemente de 30 a 60 % en volumen, a una temperatura de 300 a 500 °C y preferiblemente de 350 a 450 °C, durante un período de tiempo de  $\geq 0,5$  horas, preferiblemente 2 a 10 horas y de modo particular preferiblemente 2 a 4 horas. La atmósfera no oxidante contiene, aparte del óxido de hidrógeno mencionado, en general predominantemente nitrógeno y/o gases nobles, como por ejemplo argón, en lo cual no debe entenderse de ello ninguna limitación. También son adecuados en principio también gases, como por ejemplo dióxido de carbono. Preferiblemente la atmósfera no oxidante contiene  $\geq 40$  % en volumen de nitrógeno. Desde el punto de vista del precursor de catalizador conducido a través de la(s) zona(s) de calcinación, durante la etapa (ii) de calcinación la temperatura puede mantenerse constante, en promedio aumentar o descender. Si la etapa (ii) es ejecutada a una temperatura más alta o más baja que la etapa (i), entonces por regla general entre las etapas (i) y (ii) se encuentra una fase de calentamiento o enfriamiento, que es implementada dado el caso en otra zona de calcinación. Para hacer posible una separación mejorada frente a la atmósfera que contiene oxígeno de la etapa (i), puede enjuagarse esta otra zona de calcinación entre (i) y (ii) por ejemplo para el enjuague con gas inerte, como por ejemplo nitrógeno. Preferiblemente la etapa (ii) es ejecutada a una temperatura más alta en 50 a 150 °C que la etapa (i).

35 En general la calcinación comprende otra etapa (iii) que en el tiempo va a ejecutarse después de la etapa (ii), en la cual el precursor de catalizador calcinado es enfriado en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de  $\leq 300$  °C, preferiblemente de  $\leq 200$  °C y de modo particular preferiblemente de  $\leq 150$  °C.

40 Antes, entre y/o después de las etapas (i) y (ii), o (i), (ii) y (iii) son posibles otras etapas para la calcinación según el procedimiento de acuerdo con la invención. Sin parecer limitante, se mencionan como otras etapas por ejemplo modificaciones en la temperatura (calentamiento, enfriamiento), modificaciones en la atmósfera gaseosa (modificación de la atmósfera gaseosa), otros tiempos de retención, transferencias de los intermedios de catalizador

55

a otros aparatos o suspensiones del procedimiento total de calcinación.

Por regla general, el precursor de catalizador tiene al comienzo de la calcinación una temperatura de  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usualmente este se calienta antes de la etapa (i). El calentamiento puede ser ejecutado usando diferentes atmósferas gaseosas. Preferiblemente el calentamiento es ejecutado en una atmósfera que actúa de manera oxidante, como se define bajo la etapa (i), o una atmósfera de gas inerte, como se define bajo la etapa (iii). También es posible un cambio de la atmósfera gaseosa durante la fase de calentamiento. De modo particular se prefiere el calentamiento en la atmósfera con acción oxidante, que es aplicado también en la etapa (i).

Además, es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de anhídrido maleico mediante oxidación en fase gaseosa con catálisis heterogénea, de un hidrocarburo con por lo menos cuatro átomos de carbono, con gases que contienen oxígeno, usando el catalizador de acuerdo con la invención. Como reactores se usan en general reactores de haz de tubos. Por ejemplo en el documento EP-B 1 261 424 se describen reactores de haz de tubos adecuados.

En el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados como hidrocarburos los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, saturados e insaturados con por lo menos cuatro átomos de carbono, por ejemplo 1,3-butadieno, 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno, n-butano, mezcla de  $\text{C}_4$ , 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1-penteno, 2-cis-penteno, 2-trans-penteno, n-pentano, ciclopentadieno, dicitlopentadieno, ciclopenteno, ciclopentano, mezcla de  $\text{C}_5$ , hexenos, hexanos, ciclohexano y benceno. Preferiblemente se usan propano, 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno, n-butano, benceno o sus mezclas, en particular propano, n-butano o benceno. De modo particular se prefiere el uso de n-butano, por ejemplo n-butano puro o como componente en gases y líquidos que contienen n-butano. El n-butano usado puede provenir por ejemplo de gas natural, de aparatos de fraccionamiento con vapor o sistemas de fraccionamiento FCC.

La adición del hidrocarburo ocurre en general bajo control por cantidades, es decir bajo entrega continua de una cantidad definida por unidad de tiempo. El hidrocarburo puede ser dosificado en forma líquida o gaseosa. Se prefiere la dosificación en forma líquida, con subsiguiente evaporación antes de la entrada en la unidad de reactor de haz de tubos.

Como agentes oxidantes se usan gases que contienen oxígeno, como por ejemplo aire, aire sintético, un gas enriquecido con oxígeno o también denominado "puro", por ejemplo oxígeno proveniente de la partición del aire. También se añade bajo control por cantidades el gas que contiene oxígeno.

El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado a una temperatura de  $250$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dependiendo del tipo de reactor, bajo la temperatura mencionada se entiende en cada caso el promedio de temperatura del medio vehículo del calor. En el caso del uso de n-butano como reactivo de hidrocarburo, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado preferiblemente a una temperatura de  $380$  a  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de modo particular preferiblemente  $380$  a  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para el uso de propano el procedimiento de acuerdo con la invención es conducido preferiblemente entre  $250$  y  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para el uso de benceno, el procedimiento de acuerdo con la invención es conducido preferiblemente entre  $330$  y  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado de manera ventajosa de modo isotérmico, con una conducción de temperatura creciente sobre la longitud del reactor o con una combinación de conducción de temperatura creciente sobre la longitud del reactor y forma isotérmica de operación.

El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado de manera ventajosa a una presión parcial de oxígeno de  $0,6$  bar a  $50$  bar, preferiblemente  $2$  bar a  $50$  bar, de modo particular preferiblemente  $3$  bar a  $50$  bar, en particular  $4$  bar a  $50$  bar.

La concentración de hidrocarburo de la corriente de entrada suministrada a la unidad del reactor es de  $0,5$  a  $10\%$  en volumen, preferiblemente  $0,8$  a  $10\%$  en volumen, de modo particular preferiblemente  $1$  a  $10\%$  en volumen y de modo muy particular preferiblemente  $2$  a  $10\%$  en volumen.

La transformación de hidrocarburo por tránsito a través del reactor es de  $40$  a  $100\%$ , preferiblemente  $50$  a  $95\%$ , de modo particular preferiblemente  $70$  a  $95\%$  y en particular  $85$  a  $95\%$  del hidrocarburo de la corriente de entrada.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se coloca sobre la cantidad de corriente de entrada a la unidad de reactor, una GHSV (velocidad espacial horaria de gas) de preferiblemente  $2000$  a  $10000\text{ h}^{-1}$  y de modo particular preferiblemente  $3000$  a  $8000\text{ h}^{-1}$ , referida al volumen estandarizado a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0,1013\text{ MPa abs}$  de la corriente de entrada suministrada y referida al volumen reacción, que está lleno con catalizador o cuya superficie geométrica está recubierta con catalizador.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado en dos variantes de procedimiento preferidas, la variante con "paso directo" y la variante con "retorno". En el "paso directo" se retira de la descarga del reactor el

anhídrido maleico y dado el caso productos secundarios oxigenados de hidrocarburos y la mezcla remanente de gas es descargada y dado el caso aprovechada por vía térmica. En el "retorno" se retira así mismo de la descarga del reactor el anhídrido maleico y dado el caso productos secundarios oxigenados de hidrocarburo, y la mezcla gaseosa remanente que contiene hidrocarburo que no reaccionó es retornada total o parcialmente al reactor. Otra variante del "retorno" es el retiro del hidrocarburo que no reaccionó y su retorno al reactor.

Los productos de reacción o la corriente de producto pueden ser diluidos dado el caso mediante suministro de sustancias inertes bajo las condiciones de reacción, como por ejemplo agua o nitrógeno, en el extremo del reactor o en la salida del reactor, de modo que se obtiene una corriente de producto no explosivo. Además, puede alcanzarse de manera ventajosa una corriente de producto no explosivo, mediante una etapa de compresión. Esta corriente de producto se deja entonces procesar con las unidades convencionales de procesamiento.

Mediante el uso de n-butano en el procedimiento de acuerdo con la invención, para otorgar un prolongado tiempo de vida del catalizador y elevación adicional del rendimiento, selectividad, transformación, carga de catalizador y rendimiento espacio/tiempo, ventajosamente se suministra al gas un compuesto volátil de fósforo. Su concentración es al comienzo, es decir a la entrada del reactor, 0,2 a 20 ppm en volumen de los compuestos volátiles de fósforo referidos al volumen total de gas en la entrada del reactor. Se prefiere un contenido 0,5 a 5 ppm en volumen. Se entienden como compuestos volátiles de fósforo todos los compuestos que contienen fósforo, que están presentes en forma de gas en la concentración deseada bajo las condiciones de uso. Preferiblemente, como compuestos volátiles de fósforo se usan trietilfosfato o trimetilfosfato.

La invención es ejemplificada en más detalle mediante los dibujos adjuntos y los siguientes ejemplos.

La Fig. 1 muestra una vista de un artículo catalizador moldeado de acuerdo con la invención, con cuatro perforaciones interiores.

La Fig. 2 muestra una vista superior del artículo catalizador moldeado representado en la Fig. 1.

#### Definiciones

Las dimensiones usadas en este documento son, en caso de no mencionarse de otro modo, definidas como sigue:

Superficie  $A_{geo}$  geométrica = superficie geométrica del artículo moldeado tomando como base las dimensiones geométricas  $d_1$ ,  $h$  y  $d_2$  [ $mm^2$ ]

Volumen  $V_{geo}$  geométrico = Volumen geométrico del artículo moldeado tomando como base las dimensiones geométricas  $d_1$ ,  $h$  y  $d_2$  [ $mm^3$ ]

Volumen  $V_{total}$  teórico de la totalidad del cilindro = Volumen teórico de un cilindro completo correspondiente con altura  $h$  y diámetro  $d_1$  exterior [ $mm^3$ ]

$X_{n-butano}$  = concentración de butano de la corriente de entrada

$X_{n-butano}$  = transformación de n-butano

$X_{TEP}$  = concentración de trietilfosfato en la corriente de entrada

$X_{H_2O}$  = concentración de vapor de agua en la corriente de entrada

GHSV = cantidad de corriente de entrada, referida al volumen estandarizado a 0 °C y 0,1013 MPa abs de corriente de entrada suministrada y referida al volumen de reacción, que está lleno con catalizador.

Peso de tubo lleno = densidad aparente del catalizador en el tubo de reacción

$$\text{Selectividad } S (\text{ácido acrílico}) = n_{\text{ácido acrílico, reactor, salida}} / (n_{\text{butano, reactor, entrada}} - n_{\text{butano, reactor salida}})$$

$$\text{Selectividad } S (\text{ácido acético}) = n_{\text{ácido acético, reactor, salida}} / (n_{\text{butano, reactor, entrada}} - n_{\text{butano, reactor salida}})$$

Determinación del contenido de isobutanol residual en el precursor de catalizador seco

Para la determinación del contenido de isobutanol residual se pesaron exactamente aproximadamente 4 g del precursor de catalizador seco en polvo y aproximadamente 10 g de N,N-dimetilformamida en un aparato con agitación que puede ser calentado, con enfriador de reflujo. A continuación se calentó bajo agitación a temperatura de ebullición y se dejó por 30 minutos bajo estas condiciones. Después del enfriamiento se filtró la suspensión y en el filtrado se registró el contenido de isobutanol de manera cuantitativa mediante cromatografía de gases. El contenido residual de isobutanol fue entonces calculado a partir de la concentración determinada de isobutanol en la N,N-dimetilformamida y la cantidad pesada de N,N-dimetilformamida y precursor de catalizador.

Determinación de la resistencia a la presión lateral del cilindro hueco

5 Para la determinación de la resistencia a la presión lateral, en mediciones consecutivas se colocó el artículo catalizador moldeado, con la superficie lateral redondeada en cada caso sobre la placa metálica de soporte plana de un dispositivo de medición correspondiente. Las dos superficies de tapa de plano paralelo se encontraban con  
 5 ello en dirección vertical. Ahora se dirigió un sello metálico plano desde arriba con una velocidad de avance de 1,6 mm/min hacia el artículo catalizador moldeado, y se registró el curso a lo largo del tiempo del efecto de la fuerza sobre el artículo catalizador moldeado, hasta su ruptura. La resistencia a la presión lateral del artículo catalizador moldeado individual corresponde a máxima fuerza operada.

Determinación del volumen específico de poro

10 El volumen específico de poro fue determinado mediante porosimetría con mercurio, de acuerdo con el DIN 66133.

Preparación del precursor de catalizador

15 En un recipiente con agitación de acero/esmalte de 8 m<sup>3</sup> transformado en inerte con nitrógeno, que puede ser calentado desde el exterior con agua a presión, con detectores de flujo, se colocaron previamente 6,1 m<sup>3</sup> de isobutanol. Después del inicio de operación del agitador de hélice de tres pasos se calentó bajo reflujo el isobutanol a 90 °C. A esta temperatura se inició ahora a través del transportador de espiral la adición de 736 kg de pentóxido de vanadio. Después de aproximadamente 20 minutos, que se había añadido aproximadamente 2/3 de la cantidad deseada de pentóxido de vanadio, se inició el suministro adicional de pentóxido de vanadio bombeando 900 kg de ácido fosfórico al 105%. Para la limpieza de la bomba se realizó bombeo posterior de otros 0,2 m<sup>3</sup> de isobutanol. A  
 20 continuación se calentó bajo reflujo la mezcla de reacción a aproximadamente 100 a 108 °C y se dejó bajo estas condiciones por 14 horas. A continuación de ello se vació la suspensión caliente a un filtro Buchner a presión transformado en inerte previamente con nitrógeno y calentado y se separó por filtración a una temperatura de aproximadamente 100 °C a una presión por encima del filtro Buchner de hasta 0,35 MPa abs. La torta del filtro fue soplada hasta sequedad introduciendo continuamente nitrógeno a 100 °C y bajo agitación con un agitador dispuesto en el centro, que puede ser ajustado en altura, dentro de un periodo de aproximadamente una hora.  
 25 Después del secado soplando se calentó a aproximadamente 155 °C y se aplicó vacío a una presión de 15 kPa abs (150 mbar abs). El secado fue ejecutado hasta un contenido residual de isobutanol de < 2 % en peso en el precursor de catalizador seco.

30 El polvo seco obtenido fue ahora cocido por 2 horas bajo aire en un tubo rotatorio con una longitud de 6,5 m, un diámetro interno de 0,9 m y una bobina en forma de espiral ubicada en el interior. El número de revoluciones del tubo rotatorio era 0,4 rpm. El polvo fue suministrado en una cantidad de 60 kg/h al tubo rotatorio. El suministro de aire fue de 100 m<sup>3</sup>/h. Las temperaturas medidas directamente en el lado exterior del tubo rotatorio de las cinco zonas de calentamiento de igual longitud, fueron 250 °C, 300 °C, 340 °C, 340 °C y 340 °C. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente se mezcló íntimamente el precursor de catalizador con 1 % en peso de grafito y se compactó en un compactador de rodillos. Se cribó el producto fino en el producto compacto, con un  
 35 tamaño de partícula < 400 µm y se condujo nuevamente a compactación. El producto grueso con un tamaño de partícula de 400 µm fue mezclado íntimamente con otro 2 % en peso de grafito. En lo sucesivo, se denomina este como "polvo de precursor de catalizador".

Preparación de catalizadores A, B y C

40 Para la preparación de los catalizadores A y C se mezcló el polvo de precursor de catalizador con 20 % en peso de ácido malónico. El polvo de precursor de catalizador o la mezcla con ácido malónico fueron comprimidos en una máquina para fabricación de comprimidos hasta cilindros huecos de 6,5x4,2x3,7 mm (diámetro exterior x altura x diámetro de la perforación interna) (catalizador A, no de acuerdo con la invención) o

45 cilindros de 6,5x4,2 (diámetro exterior x altura) con cuatro perforaciones que los atraviesan, con un diámetro de 1,85 (catalizadores B y C). Mientras en el cilindro hueco se ajustan fuerzas de presión de aproximadamente 10 kN para la formación del comprimido, para el artículo moldeado con las cuatro perforaciones interiores son suficientes aproximadamente 8 kN.

Las propiedades geométricas del artículo moldeado son como sigue:

Catalizadores		A	B,C
d <sub>1</sub>	[mm]	6,5	6,5
h	[mm]	4,2	4,2

## ES 2 700 658 T3

$d_2$	[mm]	3,7	1,85
Número de perforaciones		1	4
Superficie de cobertura exterior	[mm <sup>2</sup> ]	86	86
Superficies frontales	[mm <sup>2</sup> ]	22	22
Superficie(s) de cobertura interior	[mm <sup>2</sup> ]	49	98
$A_{geo}$	[mm <sup>2</sup> ]	157	206
$V_{geo}$	[mm <sup>3</sup> ]	94	94
$A_{geo}/V_{geo}$	[mm <sup>-1</sup> ]	1,67	2,18
$V_{total}$	[mm <sup>3</sup> ]	139	139
$V_{geo}/V_{total}$	%	68	68

Las muestras comprimidas de precursor de catalizador (lingotes) fueron colocadas sucesivamente en un calcinador de banda y fueron calcinadas como sigue, en el que el tiempo de residencia en cada zona de calcinación fue en cada caso de aproximadamente 1,78 h:

5

Parámetros de moldeo previo de catalizadores A y C (con ácido malónico)

Zona	Temperatura	Gas fresco suministrado
Zona de calcinación 1	150 °C	Aire
Zona de calcinación 2	180 °C	Aire
Zona de calcinación 3	280 °C	Aire, N <sub>2</sub> /Vapor de H <sub>2</sub> O (5 Vol% O <sub>2</sub> )
Zona de calcinación 4	325 °C	Aire, N <sub>2</sub> /Vapor de H <sub>2</sub> O (5 Vol% O <sub>2</sub> )
Zona de transición	Enfriamiento a 200 °C	
Zona de calcinación 5	335 °C	N <sub>2</sub>
Zona de calcinación 6	400 °C	N <sub>2</sub> /Vapor de H <sub>2</sub> O (1:1)
Zona de calcinación 7	425 °C	N <sub>2</sub> /Vapor de H <sub>2</sub> O (1:1)
Zona de calcinación 8	355 °C	N <sub>2</sub>

Parámetros de moldeo previo de catalizador B (sin formador de poros)

Zona	Temperatura	Gas fresco suministrado
Zona de calcinación 1	140 °C	Aire
Zona de calcinación 2	140 °C	Aire
Zona de calcinación 3	260 °C	Aire
Zona de calcinación 4	300 °C	Aire
Zona de transición	Enfriamiento a 200 °C	Aire
Zona de calcinación 5	335 °C	N <sub>2</sub>
Zona de calcinación 6	400 °C	N <sub>2</sub> /Vapor de H <sub>2</sub> O (1:1)
(Cont.)		
Zona	Temperatura	Gas fresco suministrado
Zona de calcinación 7	425 °C	N <sub>2</sub> /Vapor de H <sub>2</sub> O (1:1)
Zona de calcinación 8	355 °C	N <sub>2</sub>

Pruebas catalíticas

5 La instalación de ensayo estaba equipada con una unidad de alimentación y un tubo reactor. El reemplazo de un reactor de haz de tubos por un tubo reactor es muy posible a escala de laboratorio o escala técnica, en tanto las dimensiones del tubo reactor estén en el intervalo de un tubo reactor técnico. La instalación fue operada en el "paso directo".

El hidrocarburo fue añadido con control por cantidades, en forma líquida mediante una bomba. Como un gas que contiene oxígeno se añadió con control por cantidades, aire. Así mismo, se añadió en forma líquida con control por cantidades trietilfosfato (TEP), disuelto en agua.

10 La unidad de reactor de haz de tubos consistía en un reactor de haz de tubos con un tubo reactor. La longitud del tubo reactor era 6,5 m, el diámetro interior era 22,3 mm. Dentro del tubo reactor se encontraba en un tubo protector con diámetro externo de 6 mm, un multi-termoelemento con 20 posiciones de medición de temperatura. La atemperación del reactor ocurrió mediante un circuito de vehículo de calor con una longitud de 6,5 m. Como medio vehículo para el calor se usó un producto fundido de sal. El tubo reactor estaba atravesado desde arriba hacia abajo por la mezcla de gas de reacción. Los 0,2 m superiores del tubo reactor de 6,5 m de longitud permanecieron sin llenarse. A continuación seguía una zona de calentamiento previo de 0,3 m de longitud, que estaba llena con artículos moldeados de esteatita como material inerte. A continuación de la zona de calentamiento previo seguía el relleno de catalizador, que contenía en total 2173 mL de catalizador.

15 Directamente después de la unidad de reactor de haz de tubos se retiró el producto gaseoso y se alimentó al sistema de análisis en línea por cromatografía de gases. La corriente principal de la descarga gaseosa del reactor fue descargada de la instalación.

20 Las condiciones de reacción para la prueba catalítica eran como sigue:  $X_{n-butano} = 2\%$  en volumen,  $GHSV = 2000\ h^{-1}$ ,  $P_{ent.} = 2,3\ barg$ ,  $X_{n-butano} = 85\%$ ,  $X_{TEP} = 2,25 - 2,5\ ppm\ vol$ ,  $X_{H_2O} = 3\%$  en vol.

Las mediciones ocurrieron de acuerdo con un tiempo mínimo de curso del catalizador, de 370 h.

Tabla: Resultados de caracterización de los tres catalizadores.

Catalizador		A	B	C
Lingote				
Resistencia a la presión lateral posición estrecha*	[N]	14,1	5,6	11,8
Resistencia a la presión lateral puente **	[N]		59	61
Densidad	[g/ml]	1,69	1,55	1,57
Moldeo previo				
T <sub>máx</sub>	[°C]	390	380	390
t <sub>máx</sub>	[min]	1	0	1
Catalizador				
Resistencia a la presión lateral posición estrecha*	[N]	11,4	8	8
Resistencia a la presión lateral puente**	[N]		35	29
Densidad	[g/ml]	1,35	1,44	1,29
V <sub>Ox</sub>		4,18	4,18	4,16
Volumen de poro (PV)	[ml/g]	0,368	0,336	0,408
(Cont.)				
Catalizador		A	B	C
Prueba catalítica				
Peso de tubo lleno	[g/l]	442	458	417
Rendimiento de MSA	[mol%]	54,5	57,9	58,9

## ES 2 700 658 T3

Rendimiento de MSA	[m/m %]	95,5	97,9	99,0
Selectividad ácido acrílico	[mol%]	1,02	1,16	1,12
Selectividad ácido acrílico	[mol%]	1,22	1,21	1,34
Temperatura de baño de sal	[°C]	406	410	405
<p>* Resistencia a la presión lateral posición estrecha: el artículo moldeado fue colocado en el aparato para la determinación de la resistencia a la presión lateral, de modo que el diámetro del artículo moldeado que estaba en dirección de la fuerza actuante, comprendía dos perforaciones internas completas.</p> <p>** Resistencia a la presión lateral del puente: el artículo moldeado fue colocado en el aparato para la determinación de la resistencia a la presión lateral, de modo que el diámetro del artículo moldeado que estaba en dirección de la fuerza actuante, no comprendía perforaciones interiores.</p>				

5 Los resultados muestran que los catalizadores B y C con cuatro perforaciones interiores condujeron a una clara elevación del rendimiento de MSA, en los que el uso de un formador de poro (catalizador C) condujo a una elevación adicional del rendimiento. Es sorprendente que el catalizador C mostró el peso de tubo lleno más bajo, es decir se alcanzó un mayor rendimiento con una menor cantidad de catalizador. Las resistencias a la presión lateral alcanzadas para los catalizadores B y C son suficientes para los requerimientos prácticos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo catalizador moldeado para la preparación de anhídrido maleico mediante oxidación en fase gaseosa de un hidrocarburo, con por lo menos cuatro átomos de carbono, que comprende una masa catalíticamente activa que contiene vanadio, fósforo y oxígeno, en el que el artículo catalizador moldeado exhibe un cuerpo esencialmente cilíndrico con un eje longitudinal,
- caracterizado porque
- 10 el cuerpo cilíndrico exhibe cuatro perforaciones interiores que lo atraviesan de manera esencialmente paralela al eje del cilindro del artículo, la suma de las superficies de cobertura de las perforaciones internas es igual o mayor a la superficie de cobertura exterior del cuerpo cilíndrico y tanto la separación más pequeña de las perforaciones internas mutuamente como también la separación más pequeña de las perforaciones internas a la superficie de cobertura exterior del cuerpo es en cada caso al menos 6% del diámetro del cuerpo cilíndrico.
- 15 2. Artículo catalizador moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los ejes centrales de las perforaciones internas son equidistantes a una cobertura del cilindro, que es concéntrico a la cobertura del cuerpo cilíndrico.
3. Artículo catalizador moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación de la superficie  $A_{\text{geo}}$  geométrica al volumen  $V_{\text{geo}}$  geométrico es por lo menos  $2,0 \text{ mm}^{-1}$ .
- 20 4. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación del volumen  $V_{\text{geo}}$  geométrico del cuerpo cilíndrico al volumen  $V_{\text{total}}$  teórico de un cilindro completo correspondiente con la misma altura  $h$  y el mismo diámetro  $d_1$  exterior es máximo 0,85.
5. Artículo catalizador moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el diámetro  $d_1$  exterior del cuerpo cilíndrico es de 3 a 10 mm, la altura  $h$  del cuerpo cilíndrico es de 1 a 10 mm y el diámetro de cada perforación  $d_2$  interior es de 0,5 a 4 mm.
6. Artículo catalizador moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el artículo moldeado es poroso.
- 25 7. Artículo catalizador moldeado de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el artículo moldeado exhibe un volumen específico de poro, determinado mediante porosimetría de acuerdo con DIN 66133, de por lo menos 0,30 ml/g.
- 30 8. Procedimiento para la preparación de anhídrido maleico, caracterizado porque se pone en contacto un hidrocarburo con por lo menos cuatro átomos de carbono, en presencia de un gas que contiene oxígeno, con un relleno de artículo catalizador moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.

FIG.1

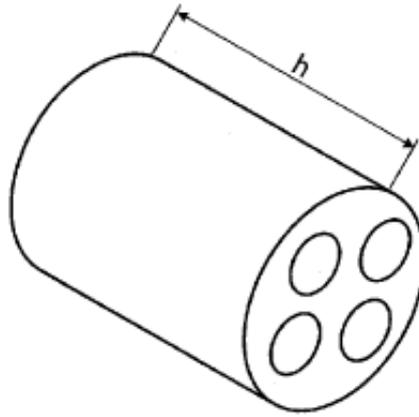


FIG.2

