

326217



de naftalina y de gases que contienen exígeno del aire, y más precisamente durante el paso por el recorrido de reacción, a impulsos de energía de alta frecuencia producidos físicamente. Sin embargo, para este conocido procedimiento, 15 el empleo de impulsos de energía de alta frecuencia es posible sólo con la condición previa de la presencia de adecuados catalizadores, sin los cuales, y con impulsos de energía de alta frecuencia solamente, no es posible y no puede realizarse una transformación de naftalina en anhídrido de 20 ácido ftálico. Además, este conocido procedimiento supone un adecuado generador para la producción física de los impulsos de energía de alta frecuencia. Sin duda, el empleo de impulsos de energía de alta frecuencia no tiene, aquí, más que un fin más bien teórico de medio adicional de activación de catalizador, que no puede ser de esencial impor- 25 tancia para una transformación industrial de naftalina en anhídrido de ácido ftálico. Tampoco un empleo de rayos corpusculares es apenas ejecutable en la práctica, porque los rayos alfa o beta que son de considerar son absorbidos ya por 30 completo en la envoltura exterior del recipiente de reacción debido a su capacidad mínima de penetración.

La presente Patente prevé, por el contrario, el empleo de una irradiación electromagnética en forma de rayos gama ricos en energía de isótopos artificialmente radioactivos, como 35 por ejemplo cobalto 60. Las energías que llegan aquí a emplearse son incomparablemente superiores y de un tipo completamente distinto de los impulsos de alta frecuencia producidos físicamente. Se ha comprobado que el empleo de rayos gama ricos en energía de isótopos artificialmente 40 radioactivos, con energías de más de 1 MeV y con potencias de dosis de aproximadamente 500.000 a 800.000 Roentgen por



hora, ejercen una considerable influencia sobre la disociación, que se produce durante la oxidación catalítica en fase gaseosa de naftalina en anhídrido de ácido ftálico, del anillo lateral de benzol, en sí muy estable, de la estructura de la naftalina, y es también importante para la ciclización, que se verifica escalonada y progresivamente durante la transformación en anhídrido del ácido ftálico formado después de la rotura del anillo lateral de benzol de la estructura de la naftalina. El mecanismo y el efecto de los rayos gamma ricos en energía sobre la transformación de la naftalina en anhídrido de ácido ftálico pueden ser explicados con la formación de moléculas estimuladas e ionizadas de los reactivos gaseosos, lo que surte especialmente el efecto de una catálisis más suave y más fácil, exenta de perturbadores efectos secundarios. La reacción iniciada por rayos gamma ricos en energía se desarrolla de manera notablemente más fácil y uniforme que cuando se emplean solamente catalizadores clásicos de oxidación, como por ejemplo el pentóxido de vanadio. A consecuencia de la estimulación e ionización, la molécula de naftalina, en sí muy estable y poco propensa a la reacción, resulta considerablemente más accesible a la reacción, y la oxidación catalítica en anhídrido de ácido ftálico es influida de manera decisivamente favorable. Aquí deberían desempeñar un papel no insignificante unas acciones recíprocas, todavía no bien conocidas, entre los átomos de oxígeno estimulados e ionizados del aire y el catalizador. Por tanto, el empleo de la irradiación gamma rica en energía en la fase inicial de la reacción catalítica de oxidación en fase gaseosa resulta constituir un nuevo y valioso medio auxiliar para la obtención en gran escala industrial de anhídrido de ácido ftálico.



75 Como dispositivo adecuado para la ejecución de este
procedimiento y para la irradiación de los reactivos - naf-
talina gaseosa y oxígeno del aire - es preferiblemente
adecuada una fuente de irradiación gama de cobalto 60 de
varios kilocurios, dispuesta en el espacio de la reacción
de modo que la mezcla gaseosa de los reactivos es sometida
antes de su conducción y respectivamente introducción en la
80 cámara de reacción propiamente dicha (que puede estar pro-
vista de un catalizador en capa sólida o en capa flúida),
a una irradiación intensa con rayos gama, para provocar la
formación de moléculas estimuladas e ionizadas. El procedi-
miento más eficaz es el de introducir una fuente de irra-
85 diación de cobalto 60 en forma de barra, mediante un adecuado
dispositivo mecánico o neumático accionado a distancia, en
el espacio que se encuentra inmediatamente delante del apa-
rato o del recipiente de reacción, para conseguir un apro-
vechamiento óptimo de la potencia de la dosis. Así, por
90 ejemplo, la fuente de rayos gama puede ser dispuesta encima
del fondo superior de un aparato de reacción previsto en
forma de horno tubular, o en la tubería de alimentación al
aparato de reacción, debiéndose naturalmente velar por una
adecuada protección hacia el exterior. En el caso de fuen-
95 tes de rayos de menor potencia, será necesario realizar una
reiterada conducción de los reactivos gaseosos alrededor de
la fuente de rayos, para conseguir una total irradiación
de la dosis integral fijada como necesaria.

Naturalmente, no es indiferente el aparato en el
100 cual se ejecuta la reacción. En el presente procedimiento,
ha resultado especialmente ventajoso, para la ejecución de
la reacción y respectivamente la transformación de la naf-
talina en anhídrido de ácido ftálico, un aparato de reacción

326217



cuya construcción se describe a continuación.

105 Corrientemente, la reacción es realizada en un
horno tubular. Al aumentar la temperatura de reacción,
aumentan naturalmente también las dificultades de los
aparatos. No es fácil eliminar de manera satisfactoria
las cantidades de calor desarrolladas durante la reac-
110 ción. El calor de la reacción, fuertemente exotérmica,
es de aproximadamente 5500 calorías por kilo de nafta-
lina oxidada. Por consiguiente, hay que fijarse también
en la disposición de un dispositivo adecuado para la
ejecución de la reacción.

115 Ensayos realizados han demostrado que el conoci-
do empleo de tubos de contacto de sección transversal
rectangular es desventajoso también cuando se montan en
un horno tubular tubos de distintas dimensiones, porque
la eliminación del calor de la zona central del interior
120 de los tubos no se verifica con uniformidad hacia el agen-
te de enfriamiento circundante. Por el contrario, el em-
pleo de tubos redondos permite una eliminación de calor
y una refrigeración uniformes, especialmente cuando el
diámetro interior de los tubos no es superior a 20 mm y
125 el diámetro de las bolas de soporte del catalizador es
inferior a 5 mm. Los tubos son entonces enfriados venta-
josamente, de manera en sí conocida, mediante un baño de
mercurio.

130 Las grandes cantidades de calor y las elevadas
temperaturas de trabajo traen consigo el que el horno tu-
bular, en el cual los tubos de contacto están soldados
sobre fondos llanos, se encuentre sometido a elevadas so-
licitaciones. Debido a las dilataciones térmicas de los
tubos de contacto y al gran peso del horno de contacto,

326217



135 que, con el contenido de mercurio y la carga de contacto
supera a menudo las 10 toneladas, se producen deforma-
ciones en los fondos, de modo que la vida de un tal horno
es corta. Especialmente en el fondo inferior de tubos,
140 las dilataciones se elevan a varios centímetros y, con
el funcionamiento continuado, acaban por conducir a la
formación de grietas en las costuras de soldadura en los
puntos donde los tubos de contacto están soldados sobre
los fondos, lo cual es causa de alteraciones del funciona-
miento, pérdidas de mercurio y peligros para el personal.

145 Para eliminar estas dificultades, se ha creado
un horno tubular adecuado para la ejecución del procedi-
miento descrito. El principio de su construcción se basa
en la absorción del gran peso del horno tubular por una
estructura de soporte dispuesta debajo del fondo inferior,
150 que tiene que impedir la combadura del cuerpo de tubos
y las conocidas dilataciones hacia abajo. En esta cons-
trucción - según la cual los tubos del horno tienen un
diámetro interior de a lo sumo 20 mm - el fondo inferior,
con los tubos que contiene, tiene un apoyo y el fondo
155 superior posee lateralmente, en su circunferencia, una
convexidad. Así, la construcción rígida de haces de tubos
soldados en fondos planos, hasta aquí empleada, es trans-
formada en una construcción elástica, ya que también a
elevadas temperaturas todas las dilataciones de los tubos
160 provocadas por el desarrollo de calor son absorbidas,
con un fondo inferior sostenido por abajo, por la con-
vexidad elástica del fondo superior, evitándose las in-
deseables y conocidas consecuencias constituidas por las
grietas, etc.

165 Para la realización práctica es adecuada, por
ejemplo, una parrilla que descansa por ejemplo sobre



170 un nervio que se extiende todo alrededor de la tapa inferior del aparato de reacción, y construida con barras y hierros planos de modo que resulta una estructura suficientemente sólida para resistir el peso del haz de tubos y de la carga. Es ventajoso prever lo más estrecho posible y a modo de cuchillas la parrilla de soporte, para que el paso de los gases encuentre la resistencia menor posible.

175 La estructura de soporte descrita recibe el peso del horno. Por consiguiente, la dilatación térmica actúa hacia arriba. Para facilitar dicha dilatación y evitar la formación de grietas, se dispone lateralmente y en la circunferencia una convexidad en el fondo superior, que puede ceder y que absorbe la dilatación hacia arriba.

180 Se ha comprobado además que con una carga, en sí conocida, del horno tubular de reactivos gaseosos, una entrada por arriba y el sucesivo paso por los tubos de contacto no producen un recorrido enteramente uniforme de los tubos de contacto y que, según enseña la experiencia, la parte central mediana del haz de tubos es cargada más intensamente que las partes más próximas a la circunferencia, lo cual surte el efecto de que en la zona central del horno tubular se verifican un mayor desarrollo y una mayor acumulación de calor, y de que una reacción de desigual desarrollo conduce también a dilataciones térmicas y a una excesiva sollicitación de determinadas zonas del horno tubular. Por consiguiente, es ventajoso velar porque la reacción se desarrolle uniformemente en todos
185 los puntos del horno y por lo tanto las mismas condiciones térmicas en todas partes. Un medio para ello consiste en
190 una buena mezcla y en una uniforme distribución de los com-



ponentes de la reacción. En este caso, está prevista una
mezcla a fondo de los reactivos gaseosos gracias a que la
200 pared de la zona de entrada está provista de salientes
helicoidales que provocan un movimiento de remolino que
surte el efecto de una íntima mezcla de los reactivos
gaseosos.

En el presente procedimiento, ha resultado parti-
205 cularmente ventajoso montar en dicha zona de movimiento
en remolino la fuente radioactiva de rayos mencionada y
descrita en principio.

Debajo de la abertura, de entrada y encima del
fondo superior de tubos se crea convenientemente, además,
210 un dispositivo distribuidor adicional para la carga uni-
forme del horno de tubos con los reactivos gaseosos dispo-
niendo una pantalla distribuidora cónica perforada entre
la abertura de entrada y el fondo superior de los tubos,
que realiza una uniforme distribución entre todos los tu-
215 bos del horno tubular de la corriente gaseosa de los reac-
tivos, que entra, previamente mezclada íntimamente por la
zona de movimiento en remolino y conducida delante de una
fuente rica en energía de rayos gama, con sucesiva estimu-
lación e ionización.

Sin embargo, desempeñan un papel decisivo, para
220 un desarrollo óptimo de reacción en la obtención en gran
escala industrial de anhídrido de ácido ftálico, no sólo
la concepción constructiva del aparato de reacción, sino
también la forma, la naturaleza y la composición de la
225 masa de contacto, constituida por el soporte de contacto
y por el catalizador propiamente dicho.

En procedimientos conocidos, se emplean como so-
portes de contacto virutas de aluminio, redes de aluminio,



230 cuarzo, gel de sílice, carborundo, piedra pómez y otras
 materias similares. Sin embargo, tales soportes tienen
 el inconveniente de presentar una forma irregular, por
 lo cual son causa de una carga desigual de los tubos de
 contacto. También el material de soporte constituido por
 cilindros de carborundo, empleado según un conocido pro-
 235 cedimiento, no proporciona por su forma geométrica una
 carga uniforme de los tubos de contacto. Esta circuns-
 tancia conduce con frecuencia a un desarrollo desigual
 de la reacción. Además, muchas de estas materias de so-
 porte no absorben los líquidos, de modo que hay que apli-
 240 car los óxidos en forma de polvo. Por tanto, es convenien-
 te darle al soporte forma de bola y hacerlo con una masa
 capaz de absorción. Ventajosamente, se emplea una masa
 que, en estado no reconido, revela la siguiente compo-
 sición:

245	SiO ₂	64,05%
	Al ₂ O ₃	24,07%
	TiO ₂	1,87%
	Fe ₂ O ₃	0,88%
	Relleno	hasta 100,00%

250 Se le da a esta masa la forma de bolas y se re-
 cuece, produciéndose una pérdida de peso del 6-7%. Si se
 hacen las bolas de soporte de un tamaño tal que su diáme-
 tro no sea superior a 4-5 mm., se obtienen, para el proce-
 so catalítico de trabajo en los tubos de contacto de un
 255 diámetro interior no superior a 20 mm, favorables condi-
 ciones de sección transversal, favorables superficies de
 contacto, una resistencia mínima y una uniforme carga de
 los tubos. La masa ^{de} soporte mencionada es particularmente
 adecuada, por su estructura porosa, para la absorción

326217



260 de soluciones de las materias catalizadoras y permite
una elevada carga del soporte con la sustancia de con-
tacto. La superficie granulosa les ofrece a los compo-
nentes reactivos una gran superficie activa y la dureza
y resistencia del material de soporte hace posible una
265 duración de años. A la elevada resistencia mecánica y a
la estabilidad térmica se acompaña una excelente conduc-
tibilidad térmica, igual a 1 en el campo de temperaturas
comprendido entre 20 y 100° C. Gracias a ello, se verifi-
ca una eliminación óptima de las grandes cantidades de
270 calor, procedentes, de la reacción fuertemente exotérmi-
ca, hacia los agentes de enfriamiento - mercurio, sales
fundidas, etc. El recocido de la masa de soporte se veri-
fica preferiblemente a 1200° C.

La producción de la masa de contacto puede veri-
275 ficarse, por ejemplo, calentando 35 kgs. del soporte aca-
bado y recocido a 187° C. en un tambor rotatorio de gra-
geado y calentado por gas y añadiendo lentamente una so-
lución calentada a 98° C. de 3,562 kgs. de metavanadato
amónico en 42,75 kgs. de agua destilada. En esta solución
280 pueden suspenderse 0,17 kgs. de óxido de molibdeno, 0,135
kgs. de óxido de wolframio y 0,147 kgs. de óxido de es-
taño. Se continúa el calentamiento hasta que, después de
penetrar la solución en el interior de las bolas porosas,
se forma en su superficie una capa de contacto resistente
285 a la fricción.

Una masa de contacto producida siguiendo las nor-
mas anteriores ofrece, además de su gran duración de va-
rios años, la ventaja de que cataliza también la oxidación
de naftalina cualitativamente menos valiosa, como por ejem-
290 plo naftalina centrifugada, naftalina de lavado, etc.,

326217



295 por lo cual, en la producción en gran escala industrial, no hay que atenerse, como en otros procedimientos conocidos, al empleo de naftalina pura o que contenga sólo impurezas mínimas, lo cual trae consigo considerables ventajas económicas.

N O T A

300 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente Patente, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindica a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INTRODUCCION que se solicita.

305 1ª.- Procedimiento para la obtención de anhídrido de ácido ftálico por oxidación de naftalina en bruto con oxígeno del aire, en fase gaseosa, sobre contactos sólidos o flúidos, caracterizado por el hecho de que los reactivos gaseosos naftalina y oxígeno son sometidos, antes de su entrada en el recipiente de reacción, a una irradiación electromagnética por rayos gama, rica en 310 energía, de un isótopo artificialmente radioactivo, por ejemplo cobalto 60, que surte el efecto de estimular y de ionizar los reactivos.

315 2ª.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por hacerse pasar los reactivos sobre un catalizador constituido por un soporte cerámico recocido empapado con una solución de metavanadato amónico (NH_4VO_3) y que, además, puede contener óxido de molibdeno, de wolframio y de estaño.



320 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por emplearse como soporte bolas de un diámetro de aproximadamente 4-5 mm. que, en estado no recocido, revelan aproximadamente la siguiente composición:

	SiO ₂	64,05 %
325	Al ₂ O ₃	24,07 %
	TiO ₂	1,87 %
	Fe ₂ O ₃	0,88 %
	Relleno	hasta 100 %

330 y que al ser recocidas a 1200º, experimentan una pérdida de peso del 6-7%.

335 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por calentarse 35 kgs. del soporte en un tambor a 187º C., luego añadirse lentamente una solución, mantenida a 98º C., de 3,562 kgs. de metavanadato amónico en 42,65 kgs. de agua, que contiene 0,17 kgs. de óxido de molibdeno, 0,135 kgs. de óxido de wolframio y 0,147 kgs. de óxido de estaño, y prolongarse el calentamiento hasta que, después de una total imbibición del interior de las bolas de soporte, su superficie se pone resistente a la fricción.

340

345 5ª.- Dispositivo para la ejecución del procedimiento de las reivindicaciones 1ª a 4ª en un horno tubular, caracterizado por disponerse una fuente artificialmente radioactiva de rayos gama en forma de barra, constituida por ejemplo por cobalto 60, rodeada de una envoltura protectora de acero inoxidable o de otro material resistente a la corrosión, mediante un adecuado dispositivo mecánico o neumático de accionamiento a distancia, en el eje central de la tubería de alimentación de los reactivos gaseosos, o encima del fondo superior de los tubos, de modo

350



que los reactivos gaseosos, antes de su entrada en el horno tubular, son sometidos a una irradiación, rica en energía, de rayos gama con energías de más de 1 MeV y con potencias de dosis de aproximadamente 355 500.000 hasta 800.000 Roentgen por hora, siendo posible, con el empleo de fuentes débiles de irradiación, irradiar la dosis total mediante la reiterada conducción de los reactivos alrededor de la fuente de irradiación.

360 6ª.- Dispositivo según la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que los distintos tubos de reacción tienen un diámetro interior de a lo sumo 20 mm, de que el fondo inferior con los tubos que contiene se apoya en un soporte y de que el fondo superior 365 de los tubos posee lateralmente, en su circunferencia, una convexidad.

370 7ª.- Dispositivo según las reivindicaciones 5ª y 6ª, caracterizado por el hecho de que en la zona de entrada del horno tubular se encuentran dispuestos en la pared unos salientes helicoidales que le comunican un movimiento de remolino a la mezcla gaseosa de aire y de vapor de naftalina.

375 8ª.- Dispositivo según las reivindicaciones 5ª, 6ª y 7ª, caracterizado por el hecho de que, debajo de la zona de entrada y encima del fondo superior de tubos, se encuentra dispuesta una pantalla distribuidora cónica y perforada que realiza la distribución más uniforme posible, entre los distintos tubos de reacción, de la mezcla gaseosa que entra.



380

8a.- "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO DE ACIDO FTALICO"

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 30 de Abril de 1.966.