

333121

PATENTE DE INVENCION
=====

O.Z. 23.651



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la oxidación de hidrocarburos
etilénicamente insaturados"

Solicitante: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

Son numerosos los catalizadores propuestos para la oxidación de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos no saturados a ácidos carboxílicos. Casi todos estos catalizadores contienen compuestos del vanadio como componente activo,

5.



5. además de óxidos metálicos como adiciones activadoras, tales como óxido de cinc, cerio, cromo, titanio, boro, circonio, bismuto, wolframio, plomo y cobalto, o también compuestos de plata, cobre, níquel o fósforo. Es asimismo conocido el empleo de compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos como adiciones.

10. Sin embargo, en la realización técnica de las reacciones de oxidación, ninguno de los catalizadores indicados satisface en todos los aspectos. En la mayoría de los casos, los rendimientos no suelen ser lo suficientemente elevados, especialmente en caso de altos grados de conversión de la materia de partida. Muchas veces, el catalizador sólo soporta cargas reducidas. Otro inconveniente lo constituye en muchos casos la corta vida de los catalizadores.

15. Encontróse, sin embargo, que se obtienen resultados particularmente favorables en la oxidación de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos no saturados a ácidos carboxílicos con un catalizador a base de vanadio y titanio, cuyo soporte inerte no poroso está recubierto de una capa de 0,02 hasta 2 mm, especialmente 0,05 hasta 1 mm de grueso, a base de una masa que contiene un 1 hasta 15% en peso de pentóxido vanádico y un 85 hasta 99% en peso de bióxido de titanio, siendo el contenido del catalizador en pentóxido vanádico inferior al 3% en peso.

20. Con este nuevo catalizador se consi-

30.



-3-

- guen rendimientos extraordinariamente elevados en la oxidación de los hidrocarburos a ácidos carboxílicos. Una ventaja especial reside en que se logra mantener reducida la cantidad de subproductos que
5. suelen formarse en caso de una reacción de oxidación demasiado avanzada (combustión). Los rendimientos excelentes se consiguen incluso cuando prácticamente la cantidad total de la materia de partida es transformada completamente. El catalizador soporta
10. cargas extraordinariamente elevadas y no pierde prácticamente su actividad ni durante larguísimos períodos de servicio siquiera. En muchos casos, el rendimiento incluso aumenta con el tiempo, por ejemplo en un 2 hasta 5 %.
15. El catalizador es indicado para numerosas reacciones conocidas de oxidación de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos no saturados a ácidos carboxílicos. Se logran buenos resultados en la oxidación de hidrocarburos no saturados de naturaleza olefínica, especialmente los que
20. contienen de 3 hasta 5 átomos de carbono y 1 hasta 2 dobles enlaces olefínicos, por ejemplo en la oxidación del propileno a ácido acético o en la oxidación de buteno-(1), buteno-(2) o butadieno-(1,3) a
25. ácido maleico. En cuanto a los hidrocarburos aromáticos que se transforman por oxidación en ácidos carboxílicos, son adecuados aquellos que contienen preferentemente de 6 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo benceno, el cual es oxidado a ácido maleico; naftaleno, que se oxida a ácido ftálico; y
- 30.



bencenos y naftalenos substituídos por 1 hasta 4 grupos metilo, como por ejemplo tolueno, el cual es oxidado a ácido benzoico, α - ó β -metilnaftaleno, que se transforma en ácido α - ó β -naftoico, y dureno, el cual dá ácido piromelítico. Se logran resultados particularmente buenos en la oxidación del o-xileno a ácido ftálico. El catalizador soporta cargas elevadísimas y proporciona, por ejemplo en el proceso de obtención de anhídrido ftálico, todavía un rendimiento en peso superior al 100% incluso en caso de ascender la cantidad de mezcla de reacción con la que se lo carga cada hora, a 10 000 veces su volumen,

Como soporte para el catalizador, se emplean materiales inertes no porosas, es decir materiales sin poros o de reducida superficie, preferentemente con una superficie inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$, ventajosamente entre $0,005$ y $2 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo cuarzo, ácido silícico, especialmente porcelana, alúmina fundida, carburo de silicio y silicatos fundidos o sinterizados, por ejemplo silicato de aluminio, de magnesio, cinc o circonio, y especialmente esteatita. Puede operarse tanto con materiales sintéticos como con naturales. Conviene emplear el soporte del catalizador en forma de esferas, pastillas o conos, de tamaño granulométrico medio entre 2 y 10 mm de diámetro.

En caso de tener los soportes superficies lisas, puede resultar a veces ventajoso hacerlas algo más ásperas, tratándolas con un agente



corrosivo, por ejemplo ácido fluorhídrico disuelto o gaseoso o una disolución de fluoruro amónico, para aumentar la adherencia de la masa activa.

- Muchas veces conviene aplicar sobre
5. el soporte, antes de recubrirlo con la masa de pentóxido vanádico y bióxido de titanio, una capa de fondo constituida por un 0,05 hasta 1,5% en peso, especialmente un 0,1 hasta 1% en peso, de un óxido de los metales vanadio, molibdeno, wolframio, cromo,
 10. titanio o hierro, o una mezcla de tales óxidos. Para obtener una capa uniforme sobre el soporte, los óxidos mencionados o compuestos de los metales indicados los cuales son transformados por calentamiento en los óxidos, se llevan en contacto con el soporte en
 15. estado fundido o, preferentemente, en forma disuelta. Conviene emplear los compuestos metálicos en forma disuelta en agua, sulfocianuro amónico o en un disolvente orgánico, por ejemplo urea, tiourea o alcoholes.
 20. Antes de proceder a efectuar el revestimiento propiamente dicho, es decir, después de aplicar la capa de fondo, se calienta el soporte convenientemente a una temperatura de entre 300 y 1000°C, para conferir a la capa de fondo una firmeza suficiente y conseguir una buena adherencia de la masa de revestimiento que se aplica después.
 - 25.

- La masa empleada para recubrir el catalizador, la cual, en estado seco, debe contener un 1 hasta 15% en peso de pentóxido vanádico y un 85% hasta 99% en peso de bióxido de titanio, se prepara de manera usual, impregnando por ejemplo el
- 30.



bióxido de titanio finamente dividido con la disolución de un compuesto de vanadio en agua o en un disolvente orgánico, como por ejemplo formamida, tiourea fundida o un alcohol mono o polivalente, para obtener una masa de consistencia melosa. Como agente empastante entran también en consideración el sulfocianuro amónico u otras sales muy fusibles y volátiles.

10. El revestimiento del soporte con la masa activa se efectúa igualmente de manera usual, por ejemplo en un tambor de grageado, añadiendo lentamente la masa pastosa y secando convenientemente al mismo tiempo con aire caliente. Otro método para aplicar el revestimiento consiste en mezclar el soporte, el bióxido de titanio finamente dividido y el compuesto, de vanadio, en un tambor de grageado, con una sustancia orgánica fusible, a una temperatura superior al punto de fusión de esta sustancia orgánica, operando convenientemente a temperaturas comprendidas entre 80 y 150°C. La masa activa se emplea en la cantidad necesaria para obtener un soporte recubierto de una capa de entre 0,02 y 2 mm de grueso, especialmente entre 0,05 y 1 mm de grueso, debiendo el catalizador terminado contener un 0,05 hasta 3, preferentemente un 0,1 hasta 2 % en peso, especialmente un 0,1 hasta 1 % en peso, de pentóxido vanádico. Para dar firmeza al revestimiento, conviene calentar el catalizador durante algún tiempo, por ejemplo 1/2 hasta 10 horas, en una corriente de aire, por ejemplo a temperaturas de entre
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



-7-

200 y 600°C hasta que las sustancias orgánicas empleadas se hayan quemado.

5. El revestimiento del catalizador puede contener, además del vanadio y titanio, pequeñas cantidades de plata, hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno y/o wolframio, especialmente en forma de los óxidos ó hidróxidos. Estos metales se emplean convenientemente en cantidades comprendidas entre el 0,1 y 3% en peso, respecto al revestimiento del catalizador.
- 10.

- Las reacciones de oxidación se llevan a cabo de manera usual y conocida, es decir en fase gaseosa, en presencia de gases oxigenados u oxígeno, a presión normal, reducida o elevada, y a temperaturas de entre 250 y 600°C, aproximadamente.
- 15.

Ejemplo 1 -

- A una disolución de 28 g de oxalato de vanadilo en una mezcla de 30 g de formamida y 60 g de agua se agregan 188 g de bióxido de titanio finamente dividido, y se prepara una masa pastosa.
20. En un tambor de grageado, se añade esta pasta lentamente a 1200 cm³ de esferas de porcelana sin vidriar (diámetro: 5 mm) introduciendo al mismo tiempo aire caliente, hasta que el espesor de la capa formada asciende a 0,09 mm. A continuación, las esferas recubiertas de la masa indicada se colocan en un horno de mufla, donde se mantienen durante 2 horas a 250°C. El catalizador terminado contiene un 3,2% de masa activa, ascendiendo el contenido en pentóxido vanádico al 0,19 %.
- 25.
- 30.



- 1 100 cm³ de este catalizador se introducen en un tubo vertical de 25 mm de diámetro interior, calentado mediante un baño salino, de forma que el tubo se llena hasta una altura de 2,50 m.
5. Por encima de esta masa catalizadora, se conduce cada hora 140 g de o-xileno al 98% en estado de vapor mezclado con 3 500 l de aire, a 400°C. Obtiénense 154,4 g/hora de anhídrido ftálico, además de 9,2 g/hora de anhídrido maleico. El rendimiento en
10. peso de anhídrido ftálico asciende a un 112,5%, calculado sobre o-xileno puro. El rendimiento teórico es del 80,5%.

- Se logran resultados semejantes en caso de emplear un catalizador preparado de manera análoga y cuyo revestimiento contiene, además, un
15. 0,2% en peso de óxido de plata y un 0,1% en peso de óxido de níquel.

- Proporciona también resultados excelentes un catalizador obtenido de manera análoga, cuyo revestimiento contiene un 0,4% en peso de óxido de cromo, además de las cantidades indicadas de
20. bióxido de titanio y pentóxido vanádico.

Ejemplo 2 -

- Una masa fundida de silicato aluminico se desmenuza a granos de 0,2 hasta 0,5 mm, después de lo cual se les dá forma esférica y se
25. los sinteriza para obtener una superficie sin poros. Las esferas tienen un diámetro de 6,5 mm .

- 16 g de oxalato de vanadilo se disuelven, a 120°C, en 30 cm³ de formamida. A esta
- 30.



disolución se añade 106 g de anatasa para preparar una pasta, la cual se extiende sobre una placa de modo que se obtiene en esta una capa de aproximadamente 0,5 mm de grueso. Por encima de esta placa se hace rodar luego 290 g (300 cm³) de las esferas arriba mencionadas, con lo que la superficie de las esferas se recubre de la masa activa. A continuación, se seca las esferas y se las coloca en un horno de mufla, de 250°C. El espesor de la capa de masa activa asciende a 0,2 mm. El catalizador terminado contiene un 8,8% de masa activa, elevándose el contenido en pentóxido vanádico al 0,53%.

Las esferas así preparadas se introducen en un tubo de 80 cm de largo y 25 mm de diámetro interior, el cual es calentado mediante un baño salino. Por encima del catalizador se hace pasar cada hora, a 390°C, 42 g de o-xileno al 98% en estado de vapor, junto con 1 000 l de aire. Además de 2,7 g/hora de anhídrido maleico, se obtienen 46,2 g/hora de anhídrido ftálico. El rendimiento en peso de anhídrido ftálico asciende al 111,3%, calculado sobre o-xileno puro. El rendimiento teórico es del 79,8%.

Obtiénese un resultado semejante en caso de emplear un catalizador preparado de manera análoga y cuyo revestimiento contiene un 1,0% en peso de óxido de wolframio o un 0,7% en peso de óxido de wolframio, un 0,15% en peso de óxido de hierro y un 0,15% en peso de óxido de cobalto, además de las cantidades indicadas de bióxido de titanio y pentóxi-



do vanádico.

Ejemplo 3 -

- Se emplean 2 000 g de esferas de silicato magnésico con un peso aparente de $1,51 \text{ g/cm}^3$ y un diámetro de 6,6 mm, las cuales han sido sometidas previamente a un tratamiento corrosivo de aproximadamente 3 minutos con ácido fluorhídrico concentrado, a temperatura ambiente, para aumentar la adherencia de la capa activa. Las esferas introducidas en un tambor de grageado calentado, se recubren con una pasta de 32 g de oxalato de vanadilo, 50 g de formamida, 60 g de agua y 212 g de bióxido de titanio, hasta ascender el espesor del revestimiento a 0,1 mm. Las esferas recubiertas con 96 g de masa activa se colocan en un horno de mufla donde se mantienen durante 2 horas a 400°C . El catalizador terminado contiene un 4,6% de masa activa, ascendiendo el contenido en pentóxido vanádico al 0,28%.

- Por encima de $1 \text{ l } 170 \text{ cm}^3$ del catalizador así preparado e introducido en un tubo del tipo descrito en el ejemplo 1, se hace pasar cada hora, a 380°C , 4 000 l de aire y 164 l de o-xileno al 98%. Obtiénense 179,9 g/hora de anhídrido ftálico, además de 9,6 g/hora de anhídrido maleico. El rendimiento en peso, calculado sobre o-xileno puro, asciende al 111,8 %, mientras que el rendimiento teórico es del 80%.

Ejemplo 4 -

- 7 g de tetracloruro de titanio se disuelven, refrigerando, en 20 cm^3 de ácido acético



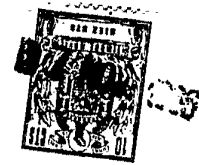
5. glacial. La disolución formada se distribuye uniformemente, en un tambor, sobre 250 cm³ de alúmina fundida de un tamaño granulométrico de 4-6 mm. El soporte así tratado se seca en una corriente de aire, después de lo cual se fija el revestimiento brillante (óxido de titanio) manteniendo el material durante 2 horas en un horno de mufla, a 400°C.

10. El soporte obtenido se lleva en contacto con una masa pastosa preparada de una disolución de 40 g de oxalato de vanadilo en 40 cm³ de formamida y 75 cm³ de agua, a la que se ha añadido 270 g de anatasa. Se elimina la pasta sobrante con ayuda de un tamiz vibrado, para calentar el catalizador luego lentamente, primero a 200°C y a continuación, durante 5 horas, en un horno de mufla, a 400°C. Contiene un 5% de masa activa, ascendiendo el contenido en pentóxido vanádico al 0,5%.

15. El catalizador terminado se introduce en un tubo de 80 cm de largo y 25 mm de diámetro interior, calentado por medio de un baño salino. A una temperatura de 400°C, se hace pasar por encima del catalizador 4 l de o-xileno al 98%, junto con 1 l de aire. Ohtiénense cada hora 42,2 g de anhídrido ftálico, además de 3,5 g de anhídrido maleico. El rendimiento en peso de anhídrido ftálico, calculado sobre o-xileno puro, asciende al 105%, mientras que el rendimiento teórico es del 75,1%.

Ejemplo 5 -

20. 250 cm³ de esferas de porcelana (diámetro: 5 mm) se humedecen en un vaso sacudido, con



- una disolución de 20 g de oxalato de vanadilo en 10 g de formamida y 10 g de urea, y se calientan a 200°C hasta estar evaporado el disolvente. A continuación, las esferas se mantienen durante 30 minutos a 700°C, en un horno de mufla. Este proceso de impregnación se repite otra vez, después de lo cual las esferas de porcelana presentan una capa que contiene un 0,4% en peso de pentóxido vanádico.
5. El soporte así preparado es recubierto luego, según lo descrito en el Ejemplo 4, con la pasta de oxalato de vanadilo y bióxido de titanio. El catalizador terminado contiene un 3,3% de masa activa, ascendiendo el contenido total en pentóxido vanádico al 0,49%.
10. Operando en las mismas condiciones que en el ejemplo 4, a 410°C, el catalizador proporciona, en la oxidación de o-xileno, cada hora 45,7 g de anhídrido ftálico, además de 2,8 g de anhídrido maleico, ascendiendo el rendimiento en peso de anhídrido ftálico al 113,6%, respecto a o-xileno puro. El rendimiento teórico es del 81,5%. Empleando esferas de porcelana no tratadas previamente con pentóxido vanádico, se consigue un rendimiento en peso del 112,5%. En caso de someter las esferas de porcelana a un tratamiento previo análogo con una disolución de acetato de hierro y acetato de cromo, para proveerlas de una capa de fondo constituida por un 0,2% en peso de óxido de cromo y un 0,2% en peso de óxido de hierro, y recubrirlas a continuación, de la manera arriba indicada, con la masa de bióxido de titanio y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



pentóxido vanádico, se logra, en la oxidación de o-xileno, un rendimiento en peso de anhídrido ftálico del 113,4%.

Ejemplo 6 -

5. 5 g de ácido molíbdico se disuelven en caliente en una mezcla de 8 cm³ de etanolamina, 2 cm³ de agua y 10 g de urea y se diluyen con formamida a 20 cm³. 469 g de esferas de esteatita (diámetro: 5,5 mm) se humedecen, sacudiendo, con 10 cm³ de la citada disolución, después de lo cual se seca a 200°C y se mantiene el conjunto durante 15 minutos a 830°C, en un horno de mufla. La cantidad aplicada de ácido molíbdico asciende a 0,7 g. A continuación, las esferas así pretratadas se recubren, según lo descrito en el ejemplo 4, con la masa activa de oxalato de vanadilo y bióxido de titanio, se secan y se mantienen durante 4 horas a 400°C, en un horno de mufla. El catalizador terminado contiene un 5,8% de masa activa, ascendiendo el contenido en pentóxido vanádico al 0,35%.
- 10.
- 15.
- 20.

En la oxidación de o-xileno llevada a cabo a 410°C, este catalizador proporciona (en las condiciones indicadas en el ejemplo 4) 2,3 g/hora de anhídrido maleico y 46,2 g de anhídrido ftálico, ascendiendo el rendimiento en peso de anhídrido ftálico, calculado sobre o-xileno puro, al 114,8%. El rendimiento teórico es del 82,4%.

25.

Obtiénese un resultado análogo en caso de emplear un soporte provisto de una capa de fondo que contiene, en vez del ácido molíbdico, la

30.



misma cantidad en peso de ácido wolfrámico.

Ejemplo 7 -

5. 250 cm³ de esferas de silicato magnésico (diámetro: 5,5 mm) se recubren en un tambor de grageado calentado, con una pasta obtenida de 106 g de bióxido de titanio, 16 g de oxalato de vanadilo, 1,4 g de molibdato amónico, 25 g de formamida y 30 g de agua, hasta encontrarse sobre las esferas 26 g de esta masa. Después de mantenido durante 2
10. horas a 450°C en un horno de mufla, se hace pasar cada hora por encima de este catalizador, a 390°C, 1 000 l de aire y 44,7 g de o-xileno al 98%. Obtiénense 1,9 g/hora de anhídrido maleico y 49,7 g/hora de anhídrido ftálico. El rendimiento en peso de anhídrido
15. ftálico, referido a o-xileno puro, asciende al 113,5%, mientras que el rendimiento teórico es de un 81,2%.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la
25. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS ETILENICAMENTE INSATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª - Procedimiento para la oxidación



- de hidrocarburos etilénicamente insaturados a ácidos carboxílicos, caracterizado porque se efectúa la oxidación de hidrocarburos alifáticos o aromáticos no saturados en presencia de un catalizador que
5. consiste en un soporte inerte no poroso recubierto de una capa de 0,02 hasta 2 mm de grueso de una masa que contiene un 1 hasta 15% en peso de pentóxido vanádico y un 85 hasta 99% en peso de bióxido de titanio, estando comprendido el contenido del catalizador
10. en pentóxido vanádico entre un 0,05 y un 3% en peso.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte inerte no poroso presenta una superficie inferior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el soporte inerte no poroso tiene un tamaño granulométrico medio de entre 2 y 10 mm de diámetro.
- 15.
- 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque antes de recubrir el soporte con la masa de pentóxido vanádico y bióxido de titanio, se le aplica una capa de fondo que contiene un 0,05 hasta 1,5% en peso de por lo menos un óxido de los metales vanadio, molibdeno, wolframio, cromo, titanio o hierro.
- 20.
- 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la masa empleada para el revestimiento contiene, además del pentóxido vanádico y el bióxido de titanio, un 0,1 hasta 3% en peso, respecto a la masa empleada para el revestimiento, de por lo menos un óxido de
- 25.
- 30.



-16-

los metales plata, hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno o wolframio.

5. 6ª - Procedimiento para la oxidación de hidrocarburos etilénicamente insaturados, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por **7 NOV 1935**.

Madrid,

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz