

348752



23 DIC. 1967

1er. CERTIFICADO DE ADICION

O.Z. 24.856.

348752

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
nº 333.121, concedida el 8 de abril de 1967, por: "PROCE-
DIMIENTO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS ETILENICAMENTE
INSATURADOS".-

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

La presente invención se refiere a un
perfeccionamiento introducido en los catalizadores de oxida-
ción a base de pentóxido de vanadio y bióxido de titanio,
de los cuales trata la patente principal nº. 333. 121.

5. El objeto de la patente principal lo cons-



tituyen catalizadores a base de pentóxido de vanadio y bióxido de titanio, destinados para la oxidación

de hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos no saturados a ácidos carboxílicos, caracterizados por un soporte inerte no poroso recubierto de

5. una capa de 0,02 hasta 2 mm, especialmente 0,05 hasta 1 mm de grueso, de una masa porosa que contiene un 1 hasta un 15 % en peso de pentóxido de vanadio y un 85 hasta un 99 % en peso de bióxido de titanio, estando comprendido el contenido de los catalizadores en pentóxido de vanadio entre el 0,05 y el 3 % en peso.
- 10.

Una forma constitutiva especial y preferida de estos catalizadores está caracterizada por el hecho de que sobre el material soporte se encuentra una capa de fondo a base de un óxido de los metales vanadio, molibdeno, wolframio, cromo, titanio y/o hierro, aplicada antes de efectuado el recubrimiento con la masa de pentóxido de vanadio y bióxido de titanio.

- 15.
20. Encontróse ahora que la resistencia del recubrimiento a esfuerzos mecánicos resulta aumentada en los catalizadores del tipo arriba definido, si la masa de recubrimiento a base de pentóxido de vanadio y bióxido de titanio ha sido aplicada en forma disuelta o bien suspendida, sobre un soporte calentado a una temperatura de entre 160 y 500°C, especialmente entre 270 y 500°C.
- 25.

Encontróse además que también en dicho caso, conviene aplicar sobre el material soporte, antes de recubrirlo con la masa activa, una capa

30.



de fondo a base de un óxido de los metales vanadio, wolframio, molibdeno, cromo, titanio y/o hierro.

Estos nuevos catalizadores se distinguen por su recubrimiento extraordinariamente firme y

5. resistente. Mientras que hasta ahora era frecuente el desprendimiento de partes del recubrimiento durante el transporte del catalizador y al cargarlo en los reactores de oxidación, y por lo tanto era necesario manejarlo con especial cuidado, no se corre

10. en este respecto ningún riesgo con los nuevos catalizadores, gracias a su grado de abrasión mínimo. No se comprueba ningún desprendimiento del revestimiento. En cuanto a las posibilidades de empleo de los catalizadores, los soportes adecuados,

15. eventualmente la capa de fondo y en lo referente a un tratamiento previo eventual de los soportes, de la masa de recubrimiento del catalizador y la realización de las reacciones de oxidación, no existen diferencias entre los nuevos catalizadores y los catalizadores objeto de la patente principal.

20. La masa de recubrimiento se aplica sobre el soporte eventualmente provisto de una capa de fondo, después de calentar éste a una temperatura comprendida entre 160 y 500°C, preferentemente
25. entre 270 y 500°C y especialmente entre 280 y 450°C. Se opera ventajosamente en un tambor de grageado calentable, en un horno rotatorio tubular o sobre un dispositivo de soporte vibratorio.

30. La masa empleada para recubrir el catalizador, la cual, en estado seco, debe contener



entre un 1 y 15 % en peso de pentóxido de vanadio y entre un 85 y 99 % en peso de bióxido de titanio, se aplica sobre el soporte en forma disuelta o bien suspendida. Como agente disolvente o bien de suspensión, se emplea agua o un disolvente orgánico, por ejemplo, formamida o alcohol. El bióxido de titanio suele encontrarse en forma suspendida, y el pentóxido de vanadio o bien un compuesto del vanadio que, mediante el calentamiento, se transforma en pentóxido vanádico, en forma disuelta. Por regla general, se opera con una masa de consistencia melosa. Al trabajar según el nuevo método de recubrimiento de la presente invención, el agua o bien el disolvente utilizado es evaporado casi instantáneamente, es decir, en el momento mismo de llegar la masa en contacto con el soporte.

El catalizador terminado debe contener entre un 0,05 y un 3, preferentemente entre un 0,1 y 2, especialmente entre un 0,05 y 1 % en peso de pentóxido de vanadio.

La masa activa del catalizador puede contener, además del vanadio y titanio, pequeñas cantidades, por ejemplo entre un 0,1 y 5 % en peso, de compuestos de otros elementos, tales como cobre, plata, litio, niobio, arsénico, antimonio, fósforo, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, níquel, cobalto y aluminio.

Ejemplo 1:

790 g de oxalato de vanadilo se disuelven en 1.670 g de formamida y 10.650 g de agua



y se mezclan con 5.900 g de anatasa finamente dividida.

75 kg de esferas de esteatita (diámetro: 6 mm) se calientan, en un tambor de grageado, a 350°C. La mezcla arriba indicada se pulveriza luego, con la ayuda de un dispositivo pulverizador apropiado, sobre las esferas calientes. Gracias al calentamiento exterior del tambor, la temperatura en su interior no baja durante la operación de pulverización. La totalidad del líquido se evapora en el momento mismo de llegar en contacto con las esferas calientes. Las esferas así preparadas están recubiertas de una masa activa cuya cantidad asciende al 6,14 %. El catalizador terminado contiene un 0,48 % de pentóxido de vanadio.

Al hacer caer 100 g de este catalizador por un tubo vertical de 3 m de altura y un diámetro de 0,25 m, el catalizador pierde sólo un 0,25 % de su masa activa.

En cambio, al someter a dicho ensayo de caída esferas recubiertas a temperatura ambiente con la masa activa, en el tambor de grageado, y secadas luego a 200°C, la pérdida de masa activa debida al desprendimiento de parte de esta masa, asciende al 12 %.

Se sobreentiende que, en lugar del bióxido de titanio, se puede utilizar igualmente una disolución de algún compuesto del titanio, la cual, mediante el calentamiento, se transforma en bióxido de titanio, entrando en este respecto en consideración, por ejemplo, disoluciones alcohólicas de alcoholatos de titanio o tetracloruro de titanio.



En la siguiente tabla se indican las diferencias existentes entre catalizadores recubiertos con la masa activa a temperaturas diferentes, en cuanto a la resistencia mecánica del recubrimiento.

5.	Temperatura de las esferas durante la aplicación de la masa activa por pulverización	Pérdida de masa activa en el ensayo de caída.
	170°C	8,4 %
	220°C	5,8 %
10.	250°C	5,2 %
	270°C	1,5 %
	315°C	0,34 %
	350°C	0,25 %

15. Por encima de 400 g del catalizador recubierto a 350°C, se hace pasar cada hora, a 410°C, 41 g de o-xileno al 98 % junto con 1.100 l de aire. En el transcurso de las primeras 6 horas, el rendimiento en peso de anhídrido ftálico asciende al 102 %; a partir del 7º día, el catalizador funciona con actividad constante y el rendimiento en peso asciende entonces al 114,8 %.

20.

NOTA

25. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada

30. en Alemania con fecha y número siguientes: 4 de enero

de 1967, n° B 90 594; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ler. CERTIFICADO DE ADICION sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 333.121, concedida el 8 de abril de 1967, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS ETILENICAMENTE INSATURADOS";



5. caracterizándose por lo siguiente:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 333.121, concedida el 8 de abril de 1967, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS ETILENICAMENTE INSATURADOS",

15. caracterizadas porque la oxidación se efectúa en presencia de catalizadores constituidos por un soporte inerte no poroso recubierto de una capa de 0,02 hasta 2 mm, especialmente 0,05 hasta 1 mm de grueso de una masa porosa que contiene un 1 hasta un 15 % en peso de pentóxido vanádico y un 85 hasta un 99 % en peso de bióxido de titanio, estando comprendido el contenido de los catalizadores en pentóxido vanádico entre el 0,05 y el 3 % en peso, y aplicándose la masa de recubrimiento a base de pentóxido vanádico y bióxido de titanio en forma disuelta o bien suspendida sobre un soporte del tipo señalado, calentado a una temperatura de entre 160 y 500°C. especialmente entre 270 y 500°C.

20. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque como catalizadores se emplean

25. 30.



aquellas sobre cuyo soporte, antes de la aplicación de la masa de recubrimiento a base de pentóxido vanádico y bióxido de titanio, se aplica una capa de fondo a base de un óxido de un metal elegido del grupo consistente en vanadio, molibdeno, wolframio, cromo, titanio e hierro.

5.

3.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 333. 121, concedida el 8 de abril de 1967, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS ETILENICAMENTE INSATURADOS"; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 DIC. 1967

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

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