

369,146

369,146

PATENTE DE INVENCION

=====

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

O.Z.25 662.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION PARCIAL DE HIDROCARBUROS AROMATICOS Y ALIFATICOS INSATURADOS.

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

=====

5. La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de ácidos carboxílicos y anhídridos del ácido carboxílico mediante oxidación catalítica parcial de hidrocarburos aromáti-



cos o alifáticos insaturados en contactos fijos mediante aire en fase gaseosa.

- Este procedimiento, en lo que no se refiere a la mejora aquí descrita y reivindicada, ya es generalmente conocido y se realiza en escala industrial en numerosas variantes, implicadas por el catalizador, a temperaturas entre 350 y 450°C (temperatura del agente de intercambio de calor). Todas estas formas de realizar el procedimiento tienen en común que una mezcla de aire y del hidrocarburo a oxidar se conduce a través de un gran número de tubos dispuestos en un reactor, en los cuales se encuentra la masa de contacto sólida. La pared exterior de los tubos se mantiene mediante el flujo de un medio de intercambio térmico, en la mayoría de los casos una fusión salina, a la temperatura de reacción correspondiente al sistema en cuestión. Como las reacciones de oxidación son exotérmicas, este medio de intercambio térmico tiene una función de refrigeración.
- Conforme a las leyes sobre el intercam
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- bio térmico óptimo se pone la mezcla de gas caliente, que abandona los tubos y que contiene los productos de reacción, en intercambio de calor con la fusión salina enfriada y la mencionada fusión salina se conduce a contracorriente con relación a la mezcla de gas entrante, es decir, el gas de reacción y el agente intercambiador térmico fluyen por dentro o por fuera de los tubos a contracorriente.
- 5.
10. Contrariamente a lo esperado, se ha descubierto ahora que, para la obtención de ácidos carboxílicos y anhídridos del ácido carbixílico mediante una oxidación catalítica parcial de hidrocarburos aromáticos o alifáticos insaturados, a 350
15. hasta 450°C (temperatura del baño) mediante aire, en fase gaseosa, en contacto dispuestos en tubos, estando los tubos rodeados por el flujo de un medio de intercambio térmico que recoge el calor de reacción, se obtienen menos productos secundarios
20. y con ello mejores rendimientos de los productos deseados, si el medio de intercambio térmico se deja fluir en igual dirección que los gases de reacción.
25. Según la enseñanza de la presente invención son adecuados para la realización del proce-



- dimiento todos los reactores de haces de tubos en los cuales el medio de intercambio térmico fluye principalmente en la misma dirección, es decir, no en forma turbulenta. Entran aquí en consideración, ante todo, aquellos reactores en los cuales la circulación y la refrigeración del medio intercambiador de calor se efectúa mediante dispositivos que se encuentran fuera del reactor (bomba y refrigerador) y en los cuales el medio intercambiador de calor se reparte mediante diafragmas de corriente homogénea a través de la sección del reactor. En este caso se han acreditado, a su vez, los tipos de reactores con canales anulares dispuestos arriba y abajo a lo largo del contorno, a través de los cuales se alimenta o bien se evacua concentricamente el medio de intercambio de calor, ya que aquí transcurre la corriente muy homogéneamente y siempre paralela a los tubos. Tales tipos de reactores se han descrito con más detalle en la solicitud de patente en España 357.893.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Como medios de intercambio de calor son preferentemente adecuadas las fusiones salinas, por ejemplo las fusiones de mezclas de nitrato potásico y nitrito sódico. Estas fusiones se emplean también en los procedimientos tradicionales, por lo que no

25.



es necesario entrar en detalles sobre ellas.

- Investigaciones sobre el modo de actuación de las medidas según la presente invención han demostrado que su éxito, dentro del margen definido, es en principio independiente de la clase de la reacción de oxidación, es decir, de los productos de partida, de la composición de la masa de contacto y de las demás condiciones del procedimiento, tales como tiempo de residencia y temperatura. Para explicar este resultado se indica a continuación brevemente en que forma se desarrolla en principio la reacción de oxidación. Como es sabido el perfil de temperatura permite una apreciación más detallada. Si las temperaturas, que se presentan en el interior de un tubo de contacto, se registran perpendicularmente en un diagrama como función de la longitud del tubo (longitud del tubo = ordenada; diferencia de temperatura ΔT con relación a la temperatura del baño = abcisa; efectuándose la entrada del gas en el punto ce ro de la longitud del tubo R, como generalmente es usual desde arriba) entonces forman los puntos de la abcisa una curva tal y como está mostrado esquemáticamente por la línea de trazo continuo en la figura 1. El máximo de temperatura se denomina aquí
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- generalmente como "hot spot". Con el principio de contracorriente se refuerza la caída de temperatura, que de todas maneras se inicia después del "hot spot", por el baño salino recién "enfriado"
5. de manera que la reacción hacia el "hot spot" se realiza con demasiada lentitud. Esto significa que el hidrocarburo, parcialmente reaccionado en la etapa de oxidación del ácido carboxílico o del anhídrido, después del "hot spot" ya no se oxida totalmente y la disociación oxidante de los
10. productos secundarios, tales como el ftaluro, se desarrolla demasiado lentamente o bien en forma incompleta. Justamente los productos poco oxidados que están aún en pequeñas cantidades, son los
15. más indeseados, ya que se separan con mucha dificultad del producto principal.

- La inversión de la corriente contraria del medio intercambiador de calor en una dirección paralela a la del flujo del gas suministra un perfil de temperatura tal y como está mostrado esquemáticamente por la línea de trazos interrumpidos en la figura 1. Este perfil de temperatura explica porque se presentan menos productos secundarios, pues aquí se desarrolla, después del "hot spot" aún una ulterior reacción como se aprecia
- 20.
- 25.



- por las temperaturas más altas. Es digno de observar que la ulterior reacción no se realiza a costa de una oxidación total del producto principal sino que los productos secundarios, de grado de oxidación inferior, reaccionan a los ácidos o anhídridos. Además se ve que de acuerdo con lo que era de esperar, la longitud de tubo prevista para la refrigeración por contracorriente, con igual tiempo de residencia, resulta suficiente también para la refrigeración en corriente paralela del flujo según la presente invención y hasta se pueda seleccionar más pequeña.
5. Ejemplos especialmente importante de las reacciones de oxidación en las cuales se pueden mejorar según el presente procedimiento el rendimiento y la pureza del producto de procedimiento deseado son la oxidación parcial de naftalina y ante todo o-xileno a anhídrido ftálico, de 1,2, 4-trialquilbencenos o β -alquilnaftalinas a ácido (anhídrido) trimelítico y de benceno ó n-but-2-eno a anhídrido maleico. En el caso de la obtención de anhídrido ftálico, trimelítico o maleico se inhibe principalmente la formación de compuestos de estructura ftalúrica o bien lactona γ -hidroxicrotoica. El ftaluro, como producto secundario
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- del anhídrido ftálico, es ante todo indeseable en su propiedad como compuesto mono-funcional ya que produce la ruptura de cadena en las policondensaciones del anhídrido ftálico con dioles. Además, otros productos no oxidados en su totalidad, tales como los aldehidos, empeoran el ensayo de coloreamiento con calor.
- 5.
- Las mezclas de aire/hidrocarburos tienen las composiciones usuales, tal como la de aproximadamente 40 a 60 g/m³N; preferentemente se trabaja por debajo del límite de explosión.
- 10.
- Como materiales de contacto entran principalmente en consideración los catalizadores que contienen pentóxido de vanadina, ante todo los catalizadores sobre soporte de material inerte. Son especialmente adecuados los catalizadores de soporte conteniendo pentóxido de vanadina y dióxido de titanio en la masa activa con un tamaño de partícula de unos 4 a 10 mm. Tales catalizadores, que son excelentemente adecuados para la obtención de anhídrido ftálico de o-xileno y naftalina, se describen, por ejemplo, en la patente francesa 1.480.071. La masa activa se compone en este caso ventajosamente de un 2 a un 25% en peso de pentóxido de vanadina y un 98 a un 75% de óxido de titanio así
- 15.
- 20.
- 25.



5. como, en caso dado, huellas de otros compuestos metálicos. La proporción de la masa activa en el peso total del catalizador deberá ascender aproximadamente a un 1 hasta un 12%, no debiendo aquí sobrepasar la proporción del pentóxido de vanadina de un 3%.

10. Según la actividad de los catalizadores se introducen estos en tubos de reacción de 2 a 4 m de longitud y de 18 a 32 mm de diámetro interior. Por tubo de reacción y por hora se conducen unos 3500 a 10.000 litros de mezcla de hidrocarburo/aire a través del reactor. La elaboración de la mezcla de gas que abandona el reactor se realiza como es costumbre.

15. Además de las ventajas ya mencionadas del procedimiento de la presente invención se ha destacado, además, que la zona de "hot spot" más ancha (véase la figura 1) permite un mejor aprovechamiento del catalizador y además es más cuidadosa para con él, de manera que también es de esperar una duración de vida más larga del catalizador.

20. Ejemplo

25. Para la obtención de anhídrido ftálico se conduce por hora una mezcla de gas precalenta-



5. da a 140°C de 5100 m³N de aire y 2,04 tns de o-xileno usual en el mercado, desde arriba, a través de los tubos de un reactor de haces de tubos llenos de masa de contacto. El número de los tubos de 3 m de longitud (altura de carga 2,85 m) y 25 mm de grosor, dispuestos perpendicularmente asciende a 10.000.

10. Los tubos están rodeados por una fusión salina mantenida en promedio a 385°C que, a través de un canal anular dispuesto fuera del recinto de reacción y que abarca todo el contorno del reactor, a través de aberturas se reparte radialmente en forma homogénea por la sección de reacción y se conduce mediante diafragmas de corriente, en forma homogénea y paralela a los tubos, hacia abajo. Debajo se evacua la fusión, asimismo a través de un canal anular, que tiene las mismas dimensiones que el canal anular superior. La fusión se mantiene en movimiento por una bomba que se encuentra fuera de la reacción y a su vez se refrigera mediante agua con generación de vapor.

20. El catalizador se compone de bolas de esteatita de 5 mm de diámetro que están recubiertas con un 6% (referido al peso total) de una masa activa que, a su vez, se compone de un 6% en

25.



peso de pentóxido de vanadina y un 94% de anatas.

La temperatura de entrada de la fusión asciende a 390°C; el hot spot se encuentra a 80 cm después del lugar de entrada de gas a 485°C.

5. La elaboración usual del gas de reacción mediante enfriamiento del gas, sublimación del producto en bruto, tratamiento térmico hasta la anhidrización completa y destilación continua en vacío suministran el anhídrido ftálico con un rendimiento en peso de un 109%. El contenido en ftaluro del producto puro se encuentra en un 0,03% en peso.

10. Trabajando bajo las mismas condiciones, pero conduciendo el baño salino en contracorriente a la dirección del flujo del gas a través del reactor, asciende el rendimiento en anhídrido ftálico a un 107,5% y el contenido en ftaluro a un 0,1%.

15. El hot spot está aquí a igual distancia del lugar de entrada del gas y es de 475°C.

-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
- 25.



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 en Alemania nº P 1768830.1

- 5. de 4 de julio de 1969 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España,
- 10. sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION PARCIAL DE HIDROCARBUROS AROMATICOS Y ALIFATICOS INSATURADOS, caracterizándose por lo siguiente:
 - 1a.- Procedimiento para la oxidación parcial de hidrocarburos aromáticos y alifáticos
- 15. insaturados para la obtención de ácidos carboxílicos y anhídridos del ácido carboxílico, a una temperatura comprendida entre 350 y 450°C, que corresponden a la temperatura del medio intercambiador de calor, mediante oxidación/^{catalítica} con aire en fase gaseosa, en contactos sólidos dispuestos en tubos, estando los tubos rodeados por el flujo de un medio de intercambio de calor receptor del calor de reacción, caracterizado porque el medio de intercambio de calor se hace fluir en igual sentido
- 20. que los gases de reacción.
- 25.



2a.- Procedimiento para la oxidación parcial de hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

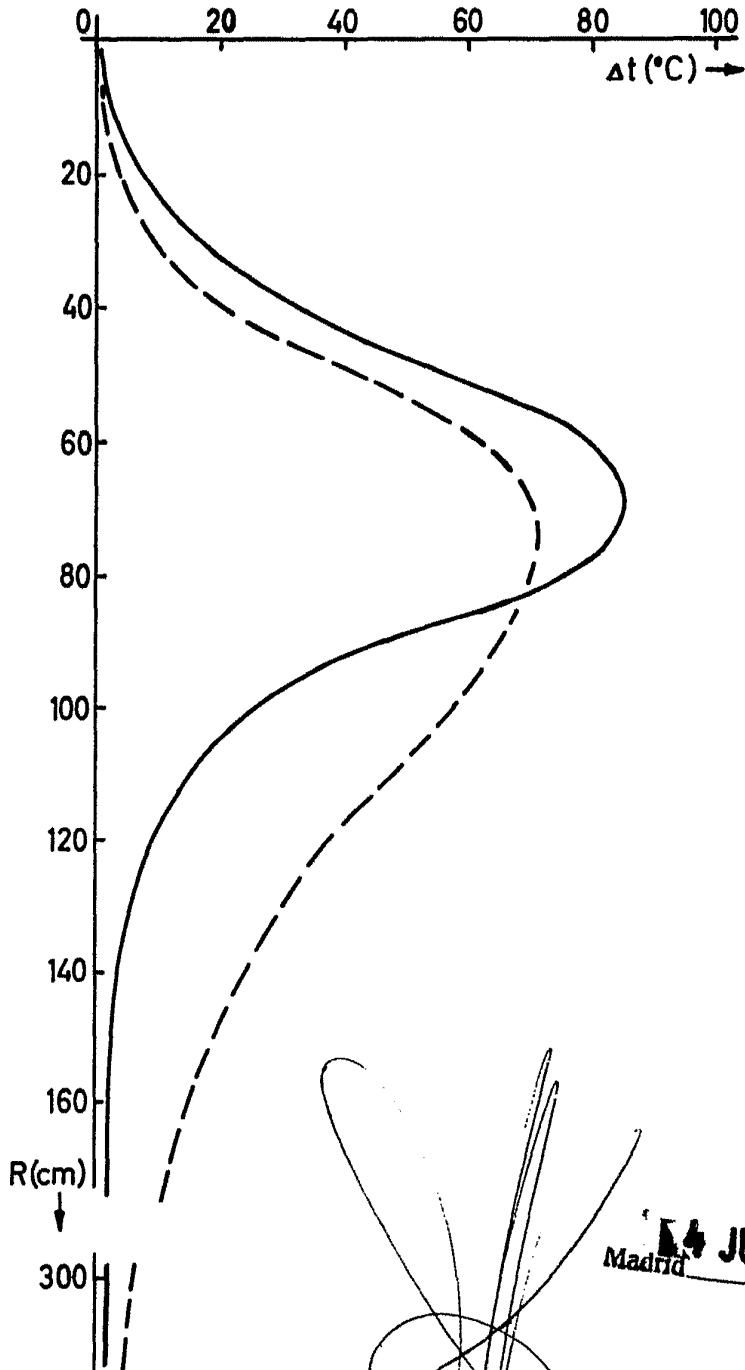
5.. Esta memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 JUL. 1968

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz

ESCALA
VARIABLE



14 JUL. 1962
Madrid

I. GOMEZ ACEBO Y MONEV
Sociedad Anónima