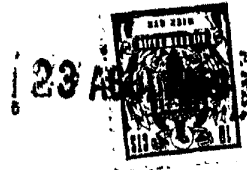


370794

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

PATENTE DE INVENCION  
0 7.25 742



*Memoria Descriptiva*

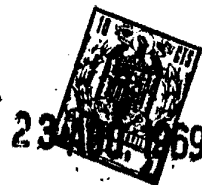
*sobre:*

PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OXIDACION DE HIDRO  
CARBUROS AROMATICOS.

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



- La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención en forma continua de ácidos dicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos, especialmente del anhídrido ftálico y maléico mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos, especialmente de benceno, o bien o-xileno o naftalina, con oxígeno o gases oxigenados, con catalizadores de lecho fijo conteniendo pentóxido de vanadio,, a 350 hasta 500°C en fase gaseosa,
- 5.
10. Este procedimiento, siempre que no se refiera a la mejora aquí descrita y reivindicada, es en general conocido y se realiza en escala técnica en numerosas variantes a la mayoría de los casos implicadas por el catalizador.
15. Todos estos procedimientos tienen en común que una mezcla de aire, como gas oxigenado, y el hidrocarburo a oxidar se conduce a través de un gran número de tubos dispuestos en un reactor y en los cuales se encuentra el catalizar fijamente dispuesto. La pared exterior de los tubos se mantiene mediante un flujo de agente intercambiador térmico, en la mayoría de los casos una fusión salina, a la temperatura de reacción correspondiente al sistema en cuestión.
- 20.
25. Este procedimiento tiene, en todas sus realizaciones, el inconveniente de que se forman productos secundarios molestos que son difíciles de separar de los productos del procedimiento deseados. Estos productos secundarios, especialmente los aldehidos, o en especial el ftaluro en la preparación de anhídrido



ftálico, influncian la calidad de los productos principales ya en una concentración muy reducida.

5. El problema de evitar la formación de los productos secundarios, o como mínimo el inhibir ampliamente su formación, no se pudo solucionar hasta ahora en forma satisfactoria. Si la reacción se efectúa bajo condiciones más severas, por ejemplo, a temperaturas más elevadas, con catalizadores más activos y/o con tiempos de residencia más largos, entonces si bien se reduce, según es de esperar, la cantidad de los productos secundarios, sin embargo disminuye también el rendimiento en producto principal, de manera que visto en su totalidad el inconveniente resulta aún mayor.

10. Como es sabido se forma en el primer tercio de la capa del catalizador, después de la entrada de la mezcla de aire-hidrocarburo, la máxima temperatura que se denomina como "hot spot". Se tiene la tendencia de mantener la temperatura de la fusión salina entre unos 390 y 420°C para que el hot spot no sobrepase los 500°C.

15. Con una carga reducida del catalizador por ejemplo 2000 - 4000 m<sup>3</sup> de aire por hora, se obtienen de esta manera productos puros. Para garantizar una larga duración de vida del catalizador se seleccionará sin embargo un hot spot de aproximadamente unos 460 - 475°C. Aquí sin embargo frecuentemente no se obtienen productos puros.

20. Si, por otra parte, se selecciona una carga del catalizador alta (superior a 4000 m<sup>3</sup> de aire por hora) entonces es necesario aumentar la temperatura

25.  
30.



23 ABO, 1969

del baño salino para alcanzar un hot spot más alto que, en la mayoría de los casos, se encuentra por encima de los 500°C. Aquí se presenta sin embargo una combustión muy fuerte, una disminución del rendimiento y una reducción en la duración de vida del catalizador.

5.

De esto se aprecia que con solamente un aumento de la temperatura van ligados grandes inconvenientes.

El cometido de la presente invención era por lo tanto inhibir ampliamente la formación de productos secundarios en la preparación de ácidos dicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos según el procedimiento antes descrito, sin que por ello se reduzca el rendimiento en el producto del procedimiento deseado.

10.

15.

En contra de todo lo esperado se ha descubierto que se evita la presencia de los inconvenientes descritos, si la reacción se realiza de manera que la mezcla de reacción se exponga durante el tiempo de contacto en el catalizador, solamente después de pasar el primer tercio de los tubos del reactor relleno con el catalizador, a unas condiciones de reacción más severas y esto hasta un límite superior que está determinado por un aumento de la temperatura del medio intercambiador de calor en unos 5 - 50°C, especialmente 10 - 45°C o que corresponda a éste.

20.

25.

Condiciones de reacción más severas se pueden producir después de pasar el primer tercio, preferentemente la mitad de los tubos de reacción mediante las siguientes medidas tomadas por si solas o en combinación.

30.



5. a) mediante aumento de la temperatura del agente intercambiador de calor en una o varias etapas. Esta medida exige circuitos independientes para el agente intercambiador de calor y sirve, entre otras, también para ensayos previos para la determinación cuantitativa exacta de las condiciones de reacción más severas exigidas;
10. b) mediante el aumento de la eficacia del catalizador con el dispositivo de flujo de la mezcla de reacción. La eficacia aumenta con el contenido de pentóxido de vanadio, de manera que los tubos de reacción solamente necesitan ser cargados en dirección de flujo consecutivamente con catalizadores con cada vez mayor contenido de pentóxido de vanadio;
15. c) mediante aumento del tiempo de residencia de los gases de reacción, empleando tubos más largos, aproximadamente hasta un 150 % de la longitud original (generalmente unos 4 m) o tubos con un ancho de luz cada vez mayor, aproximadamente 1,25 hasta 2 veces;
20. d) mediante disminución de la transición térmica desde el interior hacia el exterior de los tubos de reacción; dotando a estos de un aislamiento térmico;
25. e) mediante ulterior reacción en un segundo recinto de reacción a temperaturas más elevadas y/o con catalizadores más eficaces y/o tiempos de residencia más prolongados.
- 30.

23 AGO



Todos estas medidas se pueden reforzar además si el agente del intercambio térmico no se hace fluir, como hasta ahora era exclusivamente usual en contracorriente, sino en corriente paralela con los gases de reacción.

5.

Para la realización del procedimiento según la presente invención son adecuados toda clase de reactores de haces de tubos y esto en el método (a) después de subdividir el recinto para el agente intercambiador de calor en dos o más zonas, en el método (b) directamente, en el método (c) mediante prolongación de los tubos y con ello del reactor o mediante ensanchamiento en aproximadamente un 50 hasta un 100% de su sección original en forma constante (tubos cónicos) o en una o varias etapas y en el método (d) mediante un aislamiento interior o exterior de los tubos en un grosor de capa de 0,5 hasta 2 mm, por ejemplo, con amianto o con un envolvente de aire, sujetándose el material aislante por un tubo envolvente.

10.

15.

20.

Al seleccionar el método (b) se puede aumentar o bien el grosor de capa del soporte del catalizador con masa catalítica en aproximadamente un 150 hasta un 500 % del grosor original (=100 %) o aumentar la superficie del material activo o, manteniendo igual el grosor de capa, aumentando el contenido en pentóxido de vanadio.

25.



5. Si la masa catalítica contiene solo un porcentaje bajo, por ejemplo, de un 1 hasta un 6% de pentóxido de vanadio, entonces se puede aumentar la cantidad en un 5 hasta un 500 % (cantidad original = 100 %), ventajosamente en un 50 hasta un 300 %, Con mayor contenido en vanadio en la masa se efectuará solamente un aumento discreto, por ejemplo, en un 5 hasta un 80 %.

10. Asimismo se puede recubrir un soporte, que está provisto de un 3 hasta un 10 % de una masa catalítica, en la parte siguiente con una cantidad en un 20 hasta un 100 % mayor.

15. Se pueden emplear también varios hornos conectados consecutivamente que contengan catalizadores cada vez con mayor contenido de vanadina.

20. Por lo general desciende en un trayecto de catalizador de 3 m, según la cantidad de la mezcla de aire-hidrocarburo empleada, la temperatura después del hot spot en unos 60 hasta unos 110°C ya después de unos 45 - 100 cm. Con ayuda de las medidas (a) y (d) se puede retrasar esta caída a un trayecto de 1 m - 2,50 m.

25. Como reactor para la ulterior reacción según el método (d) se emplea convenientemente un horno de cuba ya que en él se pueden graduar las condiciones de reacción de manera que ya no sea necesaria una refrigeración.

30. Se pueden haber conectado varios hornos de tubos con un horno de cuba.



El horno de cuba conectado a continuación tiene la ventaja de que la oxidación en el horno de tubos se puede realizar con elevadas cantidades de paso, por ejemplo, 8000 - 12000 m<sup>3</sup>/h de aire y 40 - 60 g/m<sup>3</sup> de hidrocarburo y un hot spot bajo de unos 460 - 470°C.

5. De esta manera se protege el catalizador.

El horno de cuba puede estar relleno con partículas de catalizador que tienen un diámetro más pequeño, o ventajosamente un diámetro mayor o un grosor de capa mayor o menor que aquel en el horno de tubos. A veces es aconsejable enfriar los gases que salen del horno de tubos, antes de entrar en el horno de cuba, mediante intercambiadores de calor a una temperatura más baja, por ejemplo, 280 - 350°C.

10.

Todas las variantes del procedimiento (a) hasta (d) tienen en común que la reacción en el primer tercio de tubos del reactor se asemeja al procedimiento conocido y que las variaciones según la presente invención son variantes relativas con re-

15.

lación al "procedimiento básico" en cada caso. Una caracterización absoluta de la mejora del procedimiento según la presente invención - por ejemplo, mediante indicación de la composición del catalizador según el método (b) - no es por lo tanto posible. Sin embargo se puede prescindir de ella ya que la adaptación de la nueva enseñanza a formas de ejecución concretas tan solo exige ciertos ensayos previos, convenientemente empleando el método (a). Cuanto más bajo se seleccione el hot spot mayor aumento de la temperatura sería necesario.

20.

25.

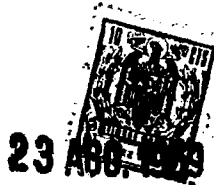
30.



Desde el punto de vista químico-científico significa la nueva enseñanza en general que se reduce la caída de temperatura después del máximo de temperatura (hot spot) a la altura del primer tercio de tubos en el llamado perfil de temperaturas del contacto de lecho fijo; las temperaturas del perfil de temperatura son las temperaturas que se presentan en el interior de los tubos, es decir, en la masa de contacto.

Ejemplos especialmente importantes de reacciones de oxidación en las cuales se pueden mejorar el rendimiento y la pureza del producto del procedimiento deseado según el procedimiento de la presente invención, son la oxidación parcial de naftalina y ante todo o-xileno a anhídrido ftálico y además también de 1,2,4-trialquilbencenos ó  $\beta$ -alquilnaftalinas a ácido (anhídrido) trimelítico y del benceno a anhídrido maleico con aire como gas que contiene oxígeno.

En el caso de la fabricación de anhídrido ftálico, trimelítico y maléico se inhibe principalmente la formación de compuestos con estructura ftaluro o lactona del ácido  $\gamma$ -hidroxicrotonico. El ftaluro como producto secundario del anhídrido ftálico es, ante todo, en su propiedad como compuesto monofuncional perturbador ya que produce la rotura de cadenas en las policondensaciones del anhídrido ftálico con alcoholes bifuncionales. Además empeoran otros productos no totalmente oxidados, tales como los aldehidos, el ensayo de color bajo calor.



Las mezclas de aire/hidrocarburo tienen la composición usual, es decir, aproximadamente 40 hasta 60 g/m<sup>3</sup>N; preferentemente se trabaja por debajo del límite de explosión.

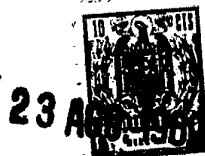
5. Como catalizadores entran los compuestos de vanadio en consideración que están disueltos en una fusión de rodanuro amónico. Entran principalmente en consideración los catalizadores soporte que contienen pentóxido de vanadio sobre sustancias inertes.
10. El vanadio se puede emplear en forma de oxalatos, formiatos, acetatos, cloruros, sulfatos o como sal amónica, sal amínica, sal amidínica o como éster del ácido vanádico y como sal compleja de ácidos orgánicos o inorgánicos.
15. Como vehículo se emplean preferentemente sustancias no porosas con una superficie interior de hasta 4 m<sup>2</sup>/g. También se pueden emplear sustancias porosas con una superficie interior de unos 30 - 400 m<sup>2</sup>/g. Entran en consideración las siguientes sustancias: la porcelana, los silicatos naturales o sintéticos, tales como los silicatos de aluminio, magnesio, cinc o circonio, así como el carburo de silicio, el óxido de magnesio, la piedra pómez, el ácido silícico, el cuarzo, el dióxido de titanio
20. (Anatas o Rutilo), el óxido de cerio, la alumina o mezclas de éstas. Los soportes pueden haberse sinterizado o fundido antes de su empleo, tales como, por ejemplo, los silicatos o la alumina.
25. Los soportes pueden haberse sinterizado o fundido antes de su empleo, tales como, por ejemplo, los silicatos o la alumina.
30. Los soportes se emplean generalmente en forma de esferas

23 AGO



- con un diámetro de 4 - 12 mm. También son adecuados en forma de gránulos, pildoras, conos, anillos o estrellas. La sustancia soporte se puede mezclar también con el compuesto de vanadio y moldear. Especialmente adecuados son los catalizadores soporte conteniendo
5. pentóxido de vanadio y dióxido de titanio en la masa activa con un diámetro de partícula de unos 4 hasta 12 mm. Tales catalizadores, que son excelentemente adecuados para la fabricación de anhídrido ftálico
10. de o-xileno y naftalina se han descrito en la patente francesa 1 480 078. La masa activa se compone aquí ventajosamente de un 1 hasta un 25 % en peso, preferentemente un 2 hasta un 15% en peso de pentóxido de vanadio y un 99 hasta un 75, preferentemente un 98 hasta
15. un 85 % en peso de dióxido de titanio, así como, en caso dado, trazas de otros compuestos de metal. La proporción de la masa activa en el peso total del catalizador deberá ascender aquí a aproximadamente un 1 hasta un 12 %, <sup>no</sup> /debiendo la proporción del pentóxido
20. de vanadio sobrepasar un 3 % y encontrarse ventajosamente entre un 0,05 y un 2 %. Con respecto al método (b) valen estas indicaciones para el procedimiento básico.

- Como ulteriores aditivos a la masa catalizadora se han acreditado los compuestos de circonio,
25. litio, aluminio, y fósforo, este último convenientemente como ácido fosfórico, en una cantidad de aproximadamente un 0,05 - 50 % en peso, especialmente un 0,05 - 20 %, preferentemente un 0,05 - 5 % en peso.
30. Al catalizador se le pueden agregar además compuestos



de estaño, cromo molibdeno, tungsteno, plata, manganeso, hierro, níquel y cobalto en una cantidad de un 0,2 - 25 %, especialmente un 0,2 - 15 %.

- Según la actividad de los catalizadores se
5. llenan estos en tubos de reacción de 2 hasta 6 m de longitud con un ancho de luz de 18 hasta 40 mm, siempre que después del primer tercio no se necesiten mayores secciones según el método (c). Por tubo de reacción y por hora se introducen unos 3.500 hasta 12.000 l de
10. la mezcla de hidrocarburo/aire a través del reactor. La elaboración de la mezcla de gas que abandona el reactor se realiza en la forma usual. Como agentes intercambiadores de calor son especialmente adecuadas las fusiones de sal, por ejemplo, las fusiones de mezclas de nitrato potásico y nitrato sódico. Estas fusiones
15. se emplean también en las formas tradicionales del procedimiento, de manera que no son necesarias explicaciones detalladas.

- Es de observar que la ulterior reacción
20. según la presente invención no va a costa de una oxidación total del producto principal sino que los productos secundarios de grado de oxidación más bajo se oxidan a los ácidos o anhídridos.

Ejemplo 1

25. Para la preparación de anhídrido ftálico de o-xileno se introduce por hora una mezcla calentada a 140° de 5100 m<sup>3</sup> de aire y 200 g de o-xileno al 95 % a través de un tubo de hierro de 1 m de longitud y 25 mm de diámetro de luz relleno con catalizador
30. soporte. En contracorriente a la mezcla de gas se



23 AGO. 1969

5. conduce una fusión de sal a  $385^{\circ}\text{C}$  que se enfría fuera del horno. Directamente debajo de este horno se encuentra un segundo tubo relleno con el mismo catalizador de 2 m de longitud y un diámetro de luz de 25 mm. Este tubo se encuentra en una fusión de sal de  $410^{\circ}\text{C}$ .

El rendimiento en anhídrido ftálico destilado puro asciende a un 115 % en peso (calculado sobre el o-xileno puro). El contenido en ftaluro es de un 0,004 % en peso.

10. Para la preparación del catalizador se pulverizan 2500 g de bolas de porcelana de 6 mm de diámetro en un tambor grageador calentado a  $300^{\circ}\text{C}$  con 400 g de una suspensión acuosa que contiene 42,5 g de formamida, 18,7 g de ácido oxálico, 8,5 g de pentóxido de vanadio, 133 g de anates y 1 g de fosfato monoamónico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). La proporción de la masa activa en el catalizador soporte asciende a un 4 % en peso. La proporción en pentóxido de vanadio es de un 0,24 % en peso. El grosor medio de capa de la masa catalítica es de aproximadamente 0,05 mm. Después de gragear se calienta el catalizador durante 2 horas en una corriente de aire a  $450^{\circ}\text{C}$ .

#### Ejemplo 2

25. Para la preparación de anhídrido ftálico de o-xileno se conduce por hora una mezcla de  $6,8 \text{ m}^3$  de aire y 270 g de xileno al 98 % a través de un tubo de hierro, relleno con catalizador soporte, a una altura de relleno de 3 m y 25 mm de diámetro de luz, que  
30. se encuentra en un baño de sal calentado a  $388^{\circ}\text{C}$ .



5. La primera mitad del tubo en dirección de flujo de los gases está rellena con un catalizador soporte I que contiene pentóxido de vanadio con un 6 % de su peso de masa activa, y el catalizador II en la segunda mitad muestra un 8 % de masa activa.

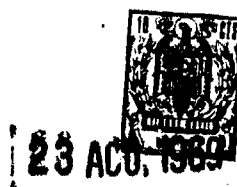
10. El rendimiento en anhídrido ftálico, ya destilado, puro asciende a un 110,5 % en peso, calculado sobre el o-xileno puro (es decir, 100 kg de o-xileno puro suministrarían 110,5 kg de anhídrido ftálico) y el contenido en ftaluro se encuentra por debajo del límite demostrable.

Trajando bajo las condiciones indicadas, pero solo con el catalizador I entonces el contenido en ftaluro es de un 0,07 %.

15. Al emplear solo el catalizador II baja el rendimiento en anhídrido ftálico a un 109 % en peso.

20. La transición desde el catalizador I al catalizador II corresponde a un aumento de la temperatura del baño de sal de 388 a 420°C en el recinto del catalizador II.

25. La masa activa del catalizador soporte empleado se componía de aproximadamente un 6 % de pentóxido de vanadio y un 94 % de anatas. Se aplicó en forma de una suspensión de 350 partes en peso de agua, 42,5 partes de formamida, 18,7 partes de ácido oxálico, 8,5 partes de pentóxido de vanadina y 133 partes de anatas sobre bolas de silicato de magnesio de 7 mm de diámetro, que se calentaron a 300°C. La fijación de la masa activa sobre el soporte se efectuó  
30. calentando durante 3 horas en una corriente de aire



de 450°C.

Ejemplo 3

5. Para la preparación de anhídrido ftálico de o-xileno se conduce por hora una mezcla de 8,5 m<sup>3</sup> de aire y 340 g de o-xileno al 98 % a través de un tubo de hierro de 2,2 m relleno con catalizadores soporte y que se encuentra en un baño de sal calentado a 400°C.

10. Los primeros 1,2 m del tubo en dirección de flujo de los gases tienen un diámetro de luz de 25 mm y el ancho de luz del metro restante asciende a 45 mm. En esta sección del tubo asciende el tiempo de residencia de los gases aproximadamente a 3 veces el tiempo de residencia en un tubo de igual longitud de 25 mm de ancho de luz.

15. Como catalizador sirvió el catalizador I del ejemplo 2.

20. Los rendimientos en anhídrido ftálico ya destilado, puro, ascienden a un 109 % en peso y el contenido en ftaluro se encuentra por debajo del límite detectable.

25. Trabajando bajo las condiciones indicadas, pero con un tubo con un ancho de luz continuo de 25 mm asciende el rendimiento en anhídrido ftálico a un 107 % en peso y el contenido en ftaluro a un 0,5 %.

30. El empleo de un tubo continuo con 45 mm de ancho de luz no es posible debido una defectuosa evacuación del calor.

La transición del diámetro del tubo de 25



23 AGO. 1969

mm al diámetro de 45 mm corresponde a un aumento de la temperatura del baño de sal de 400 a 430°C para el recinto del tubo más ancho.

Ejemplo 4.

5. Para la obtención de anhídrido ftálico de o-xileno se introduce por hora una mezcla previamente calentada 140° de 8,5 m<sup>3</sup> de aire y 340 g de o-xileno al 95 % a través de un tubo de hierro relleno con catalizadores soportes con 3 m de altura de carga y 25 mm
10. de diámetro de luz que se encuentra en un baño de sal calentado a 410°C.
- Este tubo tiene, a partir de una longitud de 1 m, (visto en dirección de flujo de los gases) en el interior un trozo de tubo de 1,6 m de longitud y
15. 0,5 mm de grosor. Entre ambos trozos de tubo se encuentra una capa de aislamiento de amianto de 1 mm.
- El hot spot asciende a 490°C. Después baja la temperatura a 478°C. En la parte aislada asciende la temperatura a 483°C y baja al final del aislamiento a
20. 423°C. A la salida del tubo se presenta una temperatura de 410°C.
- Como masa de contacto se empleó el catalizador I del ejemplo 2.
- El rendimiento en anhídrido ftálico puro
25. asciende a un 109 % en peso y el contenido en ftaluro asciende a un 0,005 %.
- Sin el aislamiento del tubo se obtienen
30. un 107 % en peso de anhídrido ftálico y un 0,5 % de ftaluro. Si se emplea una mezcla de 6800 m<sup>3</sup> de aire



23 A60.1969

- y 270 g de o-xileno al 95 % entonces se utiliza un baño de sal de 400°C. El hot-spot tiene una temperatura de 480°C. Después baja la temperatura a 467°C. En la parte aislada sube ésta a 474°C y baja a 417°C. En la
5. parte siguiente no aislada se presenta una temperatura de 400°C. El rendimiento en anhídrido ftálico puro asciende a un 110,5 % en peso. El contenido en ftaluro es de un 0,005 % en peso.

- La transición desde la parte no aislada
10. a la parte aislada del tubo corresponde a un aumento de la temperatura del baño de sal de 400 a 420°C.

#### Ejemplo 5

- Para la preparación de anhídrido ftálico de o-xileno se introducen, por hora, una mezcla calentada a 150°C de 8,5 m<sup>3</sup> de aire y 340 g de xileno al 98 %
15. en un tubo de hierro relleno con catalizadores de soporte de 1,5 m de longitud y 25 mm de ancho de luz que se encuentra en un baño de sal de 380°C. En el primer tercio se forma un hot-spot de 470°C.

20. Los gases de reacción pasan a un recipiente conectado con un ancho de luz de 100 mm y una altura de 200 mm. Este está aislado en el exterior.

- El primer tubo está relleno con bolas de silicato de magnesio con un diámetro de 6 mm que están recubiertas con un 4 % de masa activa del ejemplo 2. En
25. el recipiente siguiente, no calentado, se encuentran 1250 cc de bolas de silicato de magnesita con un diámetro de 5,4 mm que están recubiertas con un 6% de la masa activa descrita en el ejemplo 2.
- 30.

El rendimiento en anhídrido ftálico desti-

23 AG



lado puro asciende a un 111 % en peso. El contenido en ftaluro se encuentra por debajo del limite detectable.

- La transición desde el tubo de 25 mm a un recipiente ensanchado corresponde a un aumento de la temperatura del baño de sal de 380 a 415°C habiéndose medido la temperatura indicada en último lugar en un tubo de 25 mm conectado al primer tubo que contiene los 1250 cc de catalizador mencionados.

10. Ejemplo 6

- Para la preparación de anhídrido ftálico a partir de naftalina se conduce, por hora, una mezcla calentada a 150°C de 6,8 m<sup>3</sup> de aire y 290 g de naftalina a través de un tubo de hierro de 3 m de longitud y 25 mm de ancho de luz relleno con catalizador soporte y que se encuentra en un baño de sal calentado a 375°C. La mitad superior del tubo está provista de bolas de silicato de magnesio de 6 mm de diámetro que están recubiertas con un 3 % de la masa descrita en el ejemplo 1, mientras la mitad inferior contiene las mismas bolas pero que contienen un 6 % de la masa indicada en el ejemplo 1.

- La mezcla pasa desde arriba hacia abajo a través del tubo. Se obtiene un anhídrido ftálico destilado puro en un rendimiento de un 111% en peso.

El producto está libre de naftoquinone.

- La transición desde el catalizador superior hacia el catalizador inferior corresponde a un aumento de la temperatura del baño de sal de 375°C a 395°C en el recinto del catalizador inferior.



N O T A

- 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 en Alemania con el nº P 17 93 267.1 de 23 de agosto de 1.968; accogiéndose 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 una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDI  
MIENTO CONTINUO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS  
AROMATICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento continuo para la oxidación de hidrocarburos aromáticos, a ácidos dicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos, con oxígeno o gases oxigenados en catalizadores de lecho fijo que contienen pentóxido de vanadio a 350 hasta 500°C, en fase gaseosa, caracterizado porque la reacción se conduce de manera que la mezcla de reacción, durante el tiempo de contacto con el catalizador, después de pasar el primer tercio y los tubos del reactor rellenos con el catalizador, se expone a condiciones de reacción más severas y esto hasta un límite superior que está fijado

23 AGO. 1969

por un aumento de la temperatura en 5 - 50°C o que corresponde a éste.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción, después de pasar la mitad de los tubos del reactor, se expone a condiciones más severas.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el contenido de pentóxido de vanadio en el catalizador se aumenta en un 5 hasta un 500 % de la cantidad original (= 100 %).

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el grosor de capa de la masa activa de los catalizadores soporte se aumenta en un 150 hasta 500 % del grosor original (=100 %).

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el tiempo de residencia de los gases de reacción se aumenta mediante el empleo de tubos más largos o que se vuelven más anchos.

20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las condiciones de reacción más severas se producen mediante reducción de la transición térmica.

25. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo condiciones más severas en un horno de cuba.

30. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque tanto para la primera como para la segunda parte de la reacción se emplean catalizadores soporte en forma esférica que están recu-



23 AGO. 1969

5. biertos en un 1 hasta un 12 % de su peso total con una masa activa que se compone de un 1 hasta un 25 % en peso de pentóxido de vanadio y un 99 hasta un 75 % en peso de dióxido de titanio, no debiendo sobrepasar el contenido en pentóxido de vanadio un 3 % de la cantidad total del catalizador.

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la temperatura del agente intercambiador de calor se mantiene en la primera parte de la reacción en el reactor de tubos entre 390 y 420°C.

15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, 8 y 9, caracterizado porque el agente intercambiador de calor en el reactor se hace fluir en corriente paralela a la corriente de los gases de reacción.

20. 11.- Procedimiento continuo para la oxidación de hidrocarburos aromáticos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 AGO. 1969

Madrid,

BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmador A. BRAVO