

409201

16 DIC



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 27831/27915.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO FTALICO.

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

Esta invención se refiere a un procedimiento
para preparar anhídrido ftálico por oxidación con aire
de o-xileno ó naftaleno, en presencia de nuevos cata-
lizadores soportados que contienen pentóxido de vana-
dio y dióxido de circonio.

5



5. Por la patente francesa 1.480.078 se conocen catalizadores soportados adecuados, para las reacciones de oxidación, que se componen de un soporte inerte que está recubierto de una masa activa que contiene un 15 % en peso de V_2O_5 y un 85 a 99 % en peso de TiO_2 . Estos catalizadores conocidos suministran grandes rendimientos en la obtención de anhídrido ftálico por oxidación con aire de o-xielno o naftaleno y también se han acreditado en la fabricación continua de anhídrido ftálico en servicios industriales grandes.

10. Puesto que es deseable mantener éstos buenos resultados, también bajo una carga continua prolongada, se buscaban catalizadores que permitieran realizar la reacción bajo condiciones más benignas y con ello poder aumentar la duración de vida.

15. Se ha encontrado ahora un nuevo catalizador soportado especialmente bien adecuado para reacciones de oxidación, que se compone de un soporte inerte y de una masa activa aplicada en capa delgada sobre él, compuesta de pentóxido de vanadio y dióxido de circonio, cuya masa activa se compone esencialmente de una mezcla de un 1 a 30 % en peso de pentóxido de vanadio, un 99 a 40 % en peso de dióxido de circonio y un 0 a 59 % en peso de dióxido de titanio y cuyo contenido en pentóxido de vanadio asciende a un 0,05 a 3 % en peso.

25. El nuevo y ventajoso catalizador contiene como soporte inerte preferentemente materiales inertes no porosos, que por ejemplo, muestran una superficie interior de 0 a 3 m^2/g , tales como cuarzo, porcelana, óxido de aluminio fundido, carburo de silicio, silicatos fundidos o sinterizados, tales como silicatos de aluminio, magnesio, cinc o circonio.

30.



5. El nuevo catalizador puede, sin embargo, contener también materiales soportes inertes porosos tales como piedra pomez, silicatos o arcillas. Los soportes se pueden presentar en forma de bolas, anillos, píldoras o tacos. Preferentemente, el material soporte tendrá una granulometria media de 4 a 12 mm. Son especialmente convenientes las bolas con un diámetro de 4 a 12 mm.

10. Sobre el soporte se encuentra la masa activa, por ejemplo, en una cantidad de 2 a 15, preferentemente 3 a 10 % en peso, referido al soporte.

15. Cuando el soporte es poroso, es conveniente, antes de recubrirle con la masa activa, imprimirle en forma en sí conocida con uno o varios óxidos, por ejemplo, de aluminio, molibdeno, cromo, tungsteno, hierro o cobalto, en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso aproximadamente.

20. La masa activa se compone esencialmente de una mezcla de 1 a 30, preferentemente de 1 a 15 % en peso de pentóxido de vanadio, 99 a 40, preferentemente 99 a 50 % en peso de dióxido de circonio y 0 a 59, preferentemente 0 a 49 % en peso de dióxido de titanio. El dióxido de circonio en la masa tiene ventajosamente una superficie interior de 2 a 25, especialmente de 5 a 20 m²/g y una granulometría media de 0,1 a 0,8 μ , preferentemente 0,2 a 0,5 μ . Si el nuevo catalizador contiene dióxido de titanio, entonces éste se presenta ventajosamente como anatasa con una superficie interior de 5 a 30, especialmente de 5 a 20 m²/g.

25. Pudiera ser ventajoso si la masa catalítica contiene una reducida cantidad de fósforo, por ejemplo, de 0,1 a 0,4 % en peso. En éstos casos se le agrega a la masa, durante su preparación, cantidades correspondientes de un compuesto

30.



de fósforo, tales como ácido fosfórico, dihidrogenofosfato amónico o un éster del ácido fosfórico. En el catalizador soportado terminado, el fósforo se encuentra como pentóxido de fósforo.

5. La masa activa puede contener, además, por ejemplo, 0,5 a 10 % en peso de otros óxidos, tales como los óxidos de aluminio, litio, niobio, hafnio, estaño, cromo, tungsteno o molibdeno.

10. La obtención del catalizador se efectúa en forma usual, por ejemplo, mezclando un compuesto de vanadio, que al ser calentado se transforma en pentóxido de vanadio, tal como vanadato amónico o el oxalato, formato, acetato, tartrato o salicilato del vanadio, en agua o en un disolvente orgánico, tal como formamida, dietilacetamida, rodanuro amónico, úrea fundida o un alcohol, con un dióxido de circonio finamente repartido y, en caso dado, junto con dióxido de titanio finamente repartido y, la mezcla, que en la mayoría de los casos tiene una consistencia pastosa, se pulveriza, por ejemplo, en un tambor grageador sobre el soporte calentado previamente a 150 - 450°C.

15. En lugar del dióxido de circonio y del dióxido de titanio se pueden emplear también en éste método de preparación, los compuestos del circonio o del titanio que se transformen en dióxido de circonio y dióxido de titanio.

20. Para la obtención del dióxido de circonio adecuado se precipitan soluciones acuosas, alcohólicas o etéricas de sales de circonio, tales como nitrato de circonio, cloruro de circonio, oxiclорuro de circonio, oxalato de circonio o acetato de circonio con amoníaco, un hidróxido alcalino
25. o un carbonato alcalino, convenientemente a temperatura ele-
- 30.



vada. El dióxido de circonio precipitado se lava entonces con agua y se calienta, por ejemplo, durante 1 a 6 horas a 700 - 1000°C.

5. Por ejemplo, calentando durante 2 a 4 horas a 800°C se obtiene un dióxido de circonio con una superficie interior de 10 a 15 m²/g y por calentamiento a 900 a 1000°C una superficie interior de 9 a 22 m²/g. El dióxido de circonio se puede obtener también por recocido de sales de circonio de ácidos volátiles o térmicamente dissociables, tales como de nitrato de circonio, oxiclорuro de circonio, carbonato de circonio, sulfato de circonio y cloruro de circonio.

10. El dióxido de circonio se moltura entonces finísimamente para obtener una granulometría media de 0,1 a 0,8 μ, especialmente 0,2 a 0,5 μ. Para ello se ha acreditado bien el empleo de un molino coloidal, en el que el óxido se moltura durante unas 3 a 12 horas, convenientemente en presencia de un líquido, tal como agua o un disolvente orgánico, por ejemplo, metanol, en caso dado empleando simultáneamente un agente tensio-activo.

15. Al precipitar el dióxido de circonio se pueden mezclar también las soluciones de un compuesto de circonio y de un compuesto de vanadio y mezclar la mezcla en un agente de precipitación para ambos componentes. De esta manera, es posible incorporar hasta 5 moles % de pentóxido de vanadio en la red cristalina del dióxido de circonio. Aquí se procede, por ejemplo, disolviendo el pentóxido de vanadio en ácido clorhídrico concentrado, transformarle mediante adición de un alcohol de bajo punto de ebullición, tal como metanol, al estado tetravalente, mezclando esta

20.

25.

30.



5. solución entonces con una solución del oxiclورو de circonio y precipitando el disolvente con amoniaco. El precipitado se expone a una temperatura elevada para alcanzar la superficie interior deseada. Al mismo tiempo se transforma el compuesto de vanadio en pentóxido de vanadio.

La superficie interior del dióxido de circonio se determina según el método BET (según Journal of the American Chemical Society, tomo 60 (1938) pág. 309 y DOS 2 000 040).

10. Al emplear los catalizadores de la presente invención para la obtención de anhídrido ftálico se recomienda, al trabajar con altos rendimientos de, por ejemplo, 4000 litros de aire y más, el empleo de un catalizador en el que el dióxido de circonio tenga una superficie interior de como mínimo $9 \text{ m}^2/\text{g}$, ventajosamente de 9 a $22 \text{ m}^2/\text{g}$.

15. Para activar el catalizador puede ser ventajoso exponer el catalizador soportado, después de su recubrimiento, durante 1/2 a 10 horas a una temperatura de 400 a 550°C siendo conveniente efectuar el calentamiento en presencia de óxidos nitrogenados, dióxido de azufre o hidrocarburos, tal como o-xileno.

20. Los nuevos catalizadores son excelentemente adecuados para las reacciones de oxidación, especialmente para la obtención de anhídrido ftálico por oxidación con aire o xileno o naftaleno. En la fabricación industrial a gran escala de anhídrido ftálico, superan a los catalizadores conocidos por la patente francesa 1.480.078, por ejemplo, debido a que es suficiente una temperatura del baño más reducida, con lo cual se aumenta la duración de vida del catalizador. Además se observó aquí que los catalizadores de la presente invención sorprendentemente no necesitan ningún tiempo de

25.

30.



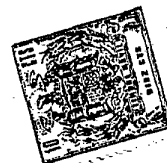
iniciación sino que inmediatamente después de iniciarse el trabajo suministran un anhídrido ftálico correcto.

5. Al emplearlos para la obtención de anhídrido ftálico, se dispone el nuevo catalizador de soporte en forma en sí conocida, por ejemplo, en un horno tubular cuyos tubos tienen un diámetro de 25 a 40 mm y se pone en contacto con la mezcla de hidrocarburo-aire. Con los catalizadores en forma esférica se recomienda emplear, según se aumenta el diámetro del tubo, catalizadores con diámetro mayor. Es conveniente emplear catalizadores cuyo diámetro corresponda aproximadamente a un tercio del diámetro del tubo.

10. Para la realización de la oxidación, se rodean los tubos al objeto de regular la temperatura, con una fusión de baño salino que muestra una temperatura de unos 360 a 425°C.
15. El hidrocarburo se conduce junto con el aire, que ventajosamente se ha precalentado a 150 a 300°C, a través de los tubos disponiéndose en el primer tercio de la capa del catalizador la máxima temperatura (hot-spot) que no debe superar los 500°C durante un periodo de tiempo largo. La carga horaria del catalizador asciende entonces por lo general a unos 4000 a 8000 litros de aire con aproximadamente 40 g de hidrocarburo por 1000 litros de aire. La temperatura interior máxima (hot-spot) se regula con la temperatura del baño salino. Comparado con el empleo de los catalizadores conocidos, se puede reducir la temperatura del baño salino aproximadamente en 10°C sin que se influencie el rendimiento y la pureza del producto.

Ejemplo 1

30. En un tambor grageador se calientan 1500 g de bolas de esteatita con un diámetro de 6 mm a 300°C y se pulve-



5. riza con una suspensión acuosa compuesta de 135,2 g de dióxido de circonio finísimamente molturado con una superficie interior de $9,6 \text{ m}^2/\text{g}$, 90,4 g de anatasa molturada con una superficie interior de $11 \text{ m}^2/\text{g}$, 32 g de oxalato de vanadilo (corresponde a 11,4 g de V_2O_5), 100 g de formamida y 340 g de agua.

10. Se obtiene un catalizador soportado con un contenido en masa catalítica de un 6 % en peso. La masa catalítica se compone de un 56,3 % en peso de dióxido de circonio, 37,7 % en peso de dióxido de titanio y 6 % en peso de pentóxido de vanadio.

15. El catalizador se introduce en un tubo de 25 mm de diámetro y 3 m de longitud. Por hora, se conducen 4000 litros de aire y 160 g de o-xileno en forma de vapor con una pureza del 98 %, a través de la capa de catalizador. El tubo está rodeado de una fusión salina que se calienta a 380°C .

Se obtiene anhídrido ftálico puro en un rendimiento del 104 % en peso.

Ejemplo 2

20. En un tambor grageador se calientan 1500 g de bolas de esteatita con un diámetro de 6 mm a 300°C y se pulveriza con una suspensión acuosa compuesta de 177 g de dióxido de circonio finamente molturado con una superficie interior de $9,6 \text{ m}^2/\text{g}$, 48 g de anatasa molturada con una superficie interior de $11 \text{ m}^2/\text{g}$, 32 g de oxalato de vanadilo, 90 g de formamida y 260 g de agua. Se obtiene un catalizador soportado con un contenido en masa catalítica de un 6 % en peso. La masa catalítica se compone de un 73,8 % en peso de dióxido de circonio, 20,2 % en peso de dióxido de titanio y 6 % en peso de pentóxido de vanadio.

25.

30.



Reaccionando o-xileno en presencia de éste catalizador, como se ha descrito en el ejemplo 1, se obtiene anhídrido ftálico puro en un rendimiento del 104 % en peso.

Ejemplo 3

5. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1 aplicando sin embargo sobre los soportes calentados una suspensión que se compone de 242 g de dióxido de circonio finamente molido con una superficie interior de $9,6 \text{ m}^2/\text{g}$, 34,2 g de oxalato de vanadilo (corresponde a 13,4 g de pentóxido de vanadio)
10. 120 g de formamida y 220 g de agua. El catalizador soportado tiene un contenido en masa activa de un 9 % en peso. La masa catalítica se compone de 94 % en peso de dióxido de circonio y un 6 % en peso de pentóxido de vanadio.

15. El rendimiento en anhídrido ftálico puro asciende a 106 % en peso.

Ejemplo 4

20. En un tambor grageador se calientan 1500 g de bolas de esteatita con un diámetro de 6 mm a 300°C y se pulveriza con una suspensión de 240 g de dióxido de circonio, 34,2 g de oxalato de vanadilo (corresponde a 15,4 g de V_2O_5), 120 g de formamida y 220 g de agua. El dióxido de circonio tiene una superficie interior de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y se molturó en el molino coloidal durante 5 horas. La granulometría media asciende a $0,4/\mu$.

25. Se obtiene un catalizador soportado con un contenido en masa catalítica de un 9 % en peso. La masa catalítica se compone de un 6 % en peso de pentóxido de vanadio y 94 % en peso de dióxido de circonio. El catalizador se introdujo en un tubo de un diámetro de 25 mm y una longitud de 3 m.

30. Por hora, se conducen 4000 litros de aire con 160 g



de o-xileno en forma de vapor de una pureza del 98 % a
vés de la capa del catalizador. El tubo está rodeado de una
fusión salina con una temperatura de 370°C. Se obtiene anhí-
drido ftálico puro en un rendimiento del 108 % en peso.

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
10 ren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a unas solicitudes de Patente, presen-
tadas en Alemania, con fechas y números siguientes: P 21 59
441.2 de 1 de diciembre de 1971 y P 22 00 913.8 de 10 de ene-
ro de 1972; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
15 concenden 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, so-
bre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO FTALICO;
caracterizándose por lo siguiente:

20 1.- Procedimiento para la obtención de anhídrido ftá-
lico, caracterizado porque comprende oxidar con aire o-xile-
no o naftaleno, en presencia de un catalizador soportado
consistente en un soporte inerte y una masa activa que se
compone esencialmente de una mezcla de 1-30 % en peso de pen-
25 tóxido de vanadio, 99 a 40 % en peso de dióxido de circonio
y 0-59 % en peso de dióxido de titanio, ascendiendo el con-
tenido en pentóxido de vanadio en el catalizador soportado
a 0,05-3 % en peso.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la masa activa del catalizador soporte se com-

16 DIC 

pone esencialmente de una mezcla de 1-15 % en peso de pentóxido de vanadio, 99-50 % en peso de dióxido de circonio y 0-49 % en peso de dióxido de titanio.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la masa activa del catalizador, el dióxido de circonio tiene una superficie interna de 2-25 m²/g y una granulometría media entre 0,1 y 0,8 μ.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la masa activa del catalizador, el dióxido de titanio se presenta como anatasa con una superficie interna de 5-30 m²/g.

5.- Procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1973

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y NUDET
p. Firmado: L. García Fernández
