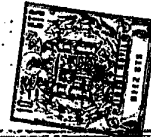


25



| | |
|----------------|------|
| Clasificación: | CO7E |
| | |
| | |

413651

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 400-Sp.

Memoria Descriptiva

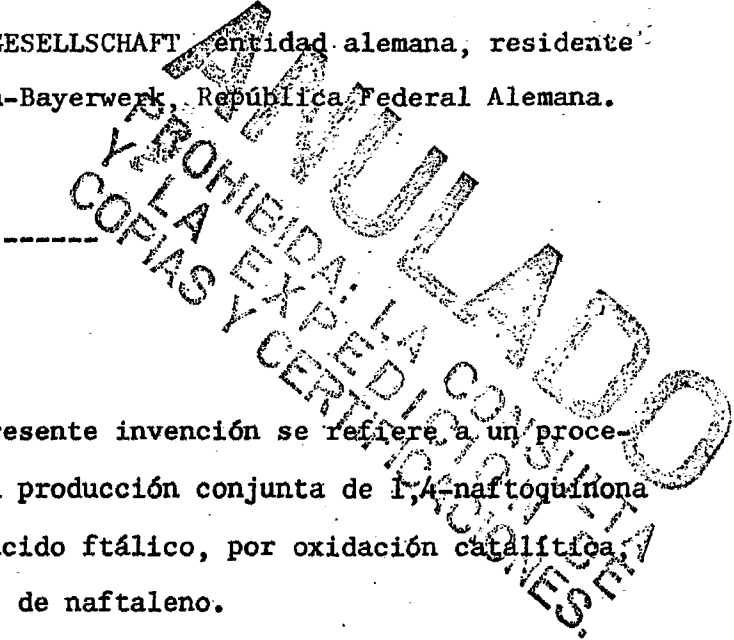
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONJUNTA DE 1,4-NAFTO
QUINONA Y ANHIDRIDO DE ACIDO FTALICO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción conjunta de 1,4-naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, por oxidación catalítica, en fase gaseosa, de naftaleno.

5. Ya se dieron a conocer procedimientos para la





5. oxidación catalítica, en fase gaseosa, de naftaleno, formando 1,4-naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico. Por lo general, en esos procedimientos se emplean catalizadores conteniendo vanadio y, como agentes de oxidación, gases conteniendo oxígeno, particularmente aire. Según las condiciones de reacción y los catalizadores aplicados, en la oxidación de naftaleno en fase gaseosa, se obtienen mayor o menor cantidad de 1,4-naftoquinona en relación con anhídrido de ácido ftálico.
10. Por ejemplo, en las Patente publicadas de la Rep. Fed. Alemana Nos. 1.135.883 y 1.219.465, se describen oxidaciones de naftaleno en fase gaseosa que son realizadas sobre catalizadores especiales y que conducen a 1,4-naftoquinona al lado de anhídrido de ácido ftálico, como producto de reacción. Los catalizadores descritos
15. en la Patente publicada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.135.883, pierden su solidez dentro de determinados márgenes de temperatura, lo que conduce a rendimientos disminuidos en 1,4-naftoquinona (Patente publicada de la Rep.
20. Fed. Alemana No. 1.219.465, columna 1, renglones 40 a 51).
- Una desventaja ulterior del procedimiento de las patentes precitadas, es el bajo rendimiento por espacio y tiempo logrado con el mismo. Por el procedimiento según la citada Patente No. 1.135.883, se obtiene 1,4-
25. naftoquinona en rendimientos por espacio y tiempo de 3,0 a 4,4 g. por litro de catalizador y por hora. En el procedimiento según la citada Patente No. 1.219.465, el rendimiento por espacio y tiempo en 1,4-naftoquinona, en la forma de realización técnica, asciende a 17 g. por litro
30. de catalizador y por hora.



- También con el empleo del catalizador conteniendo fósforo, descrito en la Patente publicada no examinada de la Red. Fed. Alemana No. 1.932.869, para la oxidación de naftaleno en fase gaseosa, en el cual se forma
5. la 1,4-naftoquinona al lado de anhídrido de ácido ftálico, se logra un rendimiento por espacio y tiempo de 14 g. de 1,4-naftoquinona por litro de catalizador y por hora. El producto de reacción contiene, además, anhídrido de ácido maléico.
10. Ahora se ha encontrado un procedimiento para la producción conjunta de 1,4-naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico por oxidación catalítica de naftaleno en fase gaseosa, que se caracteriza porque en la cámara de reacción se mantiene una baja concentración de azufre.
15. Por lo general, esta concentración de azufre es de aproximadamente 0,002 a 0,1 % en peso, de preferencia, aproximadamente 0,005 a 0,02 % en peso y particularmente es de aproximadamente 0,01 % hasta aproximadamente 0,02 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado.
20. De acuerdo con el procedimiento según la invención, se lleva a cabo la oxidación catalítica en la fase gaseosa en presencia de pequeñas cantidades de azufre. El azufre puede ser suministrado en forma elemental o ligada. El suministro puede ser efectuado ya sea directamente adentro de la cámara de reacción o sea conjuntamente con el producto de aplicación.
25. Se puede agregar el azufre en forma de azufre elemental directamente al producto de aplicación antes de la evaporación del naftaleno. Pero también puede ser
30. introducido directamente en el evaporador o en la corrien



te gaseosa del naftaleno detrás del evaporador o bien en el gas que contiene oxígeno.

5. Al agregarse compuestos de azufre sólidos o líquidos al naftaleno aplicado, convenientemente se eligen tales compuestos de azufre que como tales ya debajo de la temperatura de evaporación del naftaleno son volátiles en condición no descompuesta.

10. De otra manera, podría existir el peligro de que residuos de descomposición de los compuestos conteniendo azufre se depositen en el evaporador y conduzcan a una capacidad de rendimiento disminuida del evaporador o a obstrucciones.

15. Para la adición de azufre en forma ligada al producto de aplicación, son apropiados los más diversos compuestos de azufre. De preferencia entran en consideración compuestos volátiles de azufre. A título de ejemplo, pueden emplearse compuestos inorgánicos de azufre, tales como sulfuro de carbono, hidrógeno sulfurado, dióxido de azufre. Como compuestos orgánicos de azufre entran en consideración, por ejemplo: tioles, tales como metilmercaptano, etilmercaptano, n-propilmercaptano, iso-propilmercaptano, n-butilmercaptano, iso-butilmercaptano, iso-butilmercaptano, ter-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, alilmercaptano, bencilmercaptano, etanoditiol, monotioglicol; tiofenoles, tales como tiofenol, o-tiocresol, ácido tiosalicílico; tio-alcanos, tales como sulfuro de dietilo, sulfuro de dipropilo, sulfuro de etilpropilo, ácido tioglicólico, sulfuro de dialilo, sulfuro de alil- β -oxi-
20. etilo, sulfuro de β -naftil-n-hexilo, tiociclopentano,
25. tiociclohexano, sulfuro de etileno; disulfuros, tales co-
30.



- mo disulfuro de dietilo, disulfuro de metiletilo, disulfuro de dialilo, disulfuro de difenilo, ácido ditioglicólico, disulfuro de dioxi-dietilo, cistina; polisulfuros orgánicos, tales como trisulfuro de etilo e hidrógeno,
5. trisulfuro de difenilo, trisulfuro de di-o-tolilo, tetrasulfuro de amilo, pentasulfuro de dibencilo; ácidos sulfónicos y sus derivados, tales como ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido p-fenolsulfónico, ácido p-anilinosulfónico (= ácido sulfanílico), ácido metanodisulfónico, ácido isetiónico; sulfonas, tales como di-n-butilsulfona, diacetónilsulfona, 4-metil-difenilsulfona; sulfoximas, tales como dimetilsulfoximina; ácidos sulfénicos y sus derivados, ácidos sulfínicos y sus derivados, tales como ácido bencenosulfínico, ácido etanosulfínico,
10. ácido p-toluensulfínico; sulfóxidos y sus derivados, tales como disulfóxido de difenilo, sulfóxido de dietilo, azufre tetrafenílico; sulfinimas; sales de trialquilsulfonio, tales como sulfato etílico de trietilsulfonio; ésteres de ácidos tiosulfónicos, tales como éster fenílico de ácido bencenotiosulfónico; ésteres de ácidos tiosulfínicos; tioaldehidos, tales como trorioformaldehido; tiocetonas, tales como tio benzofenona, tiociclobenzofenona, tiociclopentanona; monotioacetales, tales como sulfuro de α, β' -dialcoxidietilo; mercaptales, tales como mercaptal de dietilacetona; mercaptales, tales como bencildifenilmercaptol; heterociclos conteniendo azufre, tales como tiofenos, tiotolenos, tioxenos, tionaftona, tioteno, azatiofenos (diazatiofenos), tritionas (por ejemplo 4,5-dimetil-tritiona), tiopironas, tiacina, tioxantreno, tiantreno; ácidos tiocarboxílicos y sus derivados,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. tales como ácido tioacético, ácido tiobenzóico, ácido di-tiobenzóico, tioformamida; derivados de ácido tiocarbónico, tales como sulfuro de carbono, oxisulfuro de carbono, ácido tiociánico, ácido isotiociánico, ditiocianógeno, ácido tiociánico, tiocianuro de fenilo, ésteres de ácido tiocarbónico, derivados de ácido xantogénico, tiouretanos, ácido ditiocarbámico, tioúrea, isotioúrea, sulfuro de tiurama, ácido tiocianhídrico.

10. Los compuestos de azufre pueden ser agregados de distintas maneras al producto de aplicación. Pueden ser agregados bajo mezclamiento en estado gaseoso, líquido o sólido al naftaleno aplicado. También pueden prepararse soluciones de compuestos de azufre sólidos, líquidos o gaseosos en el producto de aplicación líquido y agregarse éstas bajo dosificación mediante una bomba en una corriente parcial correspondiente a la corriente principal de naftaleno. Compuestos volátiles de azufre pueden ser introducidos también en forma gaseosa en la corriente de naftaleno detrás del evaporador o en el gas que contiene oxígeno. En este caso, de preferencia, se emplea dióxido de carbono.

15. En la aplicación de azufre en forma ligada, en lugar de compuestos puros conteniendo azufre en la molécula, pueden emplearse también tales compuestos o sus mezclas que contienen azufre en forma elemental o en forma de compuestos de azufre como impurezas. Por ejemplo, pueden emplearse fracciones de hidrocarburos de la transformación catalítica o térmica de aceites minerales o de alquitrán de hulla, que contienen azufre. En esto puede ser ventajoso emplear tales fracciones de hidrocarburos

20.

25.

30.



5. conteniendo azufre, que constan esencialmente de naftaleno, a fin de evitar la introducción de compuestos ajenos en los productos de aplicación en la adición del azufre en forma elemental o en forma de compuestos de azufre. Como adición puede emplearse por ejemplo naftaleno de hulla que tiene un contenido relativamente elevado de compuestos de azufre, por ejemplo de un 0,4 % (calculado como azufre elemental).

10. Por lo general, el procedimiento puede ser realizado dentro del margen de temperatura de 250 a 500° C. por ejemplo entre 300 y 500° C. ó entre 320 y 430° C. Particularmente bien preferido es el margen de temperatura de 350 a 410° C.

15. Generalmente se lleva a cabo la reacción a la presión normal. Pero se puede llevarlo a cabo también a una presión elevada de hasta aproximadamente 10 atmósferas de presión relativa, por ejemplo, de 3 a 6 atmósferas de presión relativa.

20. El procedimiento según la invención puede ser realizado como procedimiento de lecho fijo o bien de lecho fluido o de capa fluidizada. De preferencia, se lo realiza como procedimiento de lecho fijo. Por lo general, como agente de oxidación, se emplea aire, pudiendo aplicarse en el procedimiento de lecho fijo unos 20 a 50 g, preferiblemente 30 a 40 g. de naftaleno por m³ normal de aire, mientras que en el procedimiento de lecho fluido o de capa fluidizada pueden aplicarse hasta 100 g. de naftaleno por m³ normal de aire. Del mismo modo que el aire, pueden encontrar aplicación también otras mezclas de gas
25.
30. conteniendo oxígeno, por ejemplo, mezclas de oxígeno con



gases inertes, tales como nitrógeno y/o dióxido de carbono.

5. Por lo general, el gas de reacción que abandona el reactor, es enfriado bajo la presión de reacción hasta temperaturas entre 10° y 120° C, por ejemplo 15° y 30° C, y en un separador es separado en una fase líquida o sólida que consta esencialmente de 1,4-naftoquinona, anhídrido de ácido ftálico y de naftaleno no reaccionado, y en una fase gaseosa. En el caso de emplearse aire como gas
10. conteniendo oxígeno, la fase gaseosa consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua y naftaleno. La fase gaseosa puede ser devuelta a la reacción. Del gas de circulación puede sacarse una corriente parcial y con ella una parte substancial del nitrógeno introducido con el aire, y de los productos secundarios gaseosos, tales como dióxido de carbono y vapor de agua, puede ser eliminada. En ésto, por suministro de oxígeno, por ejemplo en forma de aire, a la corriente principal, puede completarse el oxígeno consumido en la reacción. Ventajasamente, en la entrada al reactor, el contenido de oxígeno es limitado, de tal modo que en el reactor y en la posterior condensación no es alcanzado el margen de explosión del sistema. Por ejemplo, puede trabajarse con una
15. concentración de oxígeno de 6 a 30 % en volumen, preferiblemente de 15 a 25 % en volumen y especialmente de 20 a 22 % en volumen, en el gas de circulación.
- 20.
- 25.

En cuanto al naftaleno empleado según el procedimiento de la invención, se trata del llamado petro-naftaleno (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 13, 719 (1962)).

30.



- Resultados particularmente ventajosos pueden ser obtenidos, si se ajusta la concentración de azufre según el invento recién al cabo de un periodo de arranque y entonces se la mantiene constante. Al emplearse reactores y catalizadores que son usuales para la oxidación de
5. naftaleno a anhídrido de ácido ftálico, puede ser ventajoso ajustar la concentración de azufre al cabo de 100 a 300 horas, preferiblemente al cabo de 150 a 200 horas y mantenerla entonces constante.
10. Puede ser ventajoso transformar el naftaleno aplicado tan solo parcialmente, de modo que después de la condensación se obtiene una mezcla líquida de 1,4-naftoquinona, anhídrido de ácido ftálico y naftaleno.
- La elaboración de la mezcla de reacción y la
15. separación en sus componentes pueden ser efectuadas según procedimientos usuales, p.ej. por lavado o por separación en el separador de sólidos o líquidos.
- Por lo general, el procedimiento según la invención es realizado en los mismos aparatos y con los mismos catalizadores que los conocidos para la oxidación de
20. naftaleno a anhídrido de ácido ftálico. Por ejemplo, los catalizadores a emplear para el procedimiento según la invención, constan esencialmente de pentóxido de vanadio, sulfato de álcali y piro-sulfato de álcali, estando estos
25. componentes aplicados preferiblemente a un material soporte inerte.
- Dentro de las concentraciones de azufre a mantener según el invento, por simples ensayos previos, pueden determinarse márgenes particularmente preferidos, según el catalizador empleado y según las condiciones de
- 30.



ensayo elegidas.

5. Por ejemplo, para un catalizador que consta aproximadamente de 10 % en peso de V_2O_5 , 60 a 70 % en peso de ácido silícico y 20 a 30 % en peso de sulfato de potasio, a una temperatura de reacción de 380 a 400° C, es particularmente ventajosa una concentración de azufre de un 0,01 a 0,02 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado.

10. Puede ser conveniente que en el comienzo del procedimiento según la invención, se someta el catalizador a un tratamiento previo. En ésto, en un lapso de tiempo de aproximadamente 1 a 100 horas, preferiblemente en un lapso de tiempo de 10 a 30 horas, a temperaturas como las necesarias para la realización del procedimiento, p.ej. de

15. aproximadamente 300° a 450° C, de preferencia, a aproximadamente 380° a 410° C, bajo adición de naftaleno en aproximadamente la cantidad como la aplicada para la realización del procedimiento, p.ej. 0,1 a 200, preferiblemente

20. 20 a 150 g/h de naftaleno por litro de catalizador, sobre el catalizador una corriente de nitrógeno conteniendo 0,1 a 1 % en volumen de oxígeno, en una cantidad de p.ej. 0,5 a 4 m³/h normales por litro de catalizador. Subsiguientemente se hace pasar por encima del catalizador una mezcla de SO₂/aire durante un tiempo de aproximadamente 0,5 a 2

25. horas. La mezcla de SO₂/aire contiene aproximadamente 0,2 a 5,0 % en volumen de SO₂ y se hace pasar sobre el catalizador en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 4 m³/h normales por litro de catalizador.

30. La 1,4-naftoquinona es un producto valioso de partida para la producción de sustancias técnicamente im-



portantes. La 1,4-naftoquinona puede ser transformada, por ejemplo en antraquinona que a su vez es un compuesto importante de partida para la producción de colorantes.

Frente al estado de la técnica, el procedimiento según la invención, ofrece ventajas importantes:

5.

1) El catalizador puede ser sometido a mayores cargas.

10.

2) No obstante la mayor carga a que está sujeto el catalizador, llega a ser sustancialmente aumentado, frente al estado de la técnica, el rendimiento por espacio y tiempo. Por ejemplo, según el procedimiento de la invención, pueden lograrse rendimientos por espacio y tiempo de aproximadamente 40 g/l.h de 1,4-naftoquinona.

15.

3) El procedimiento según la invención, además, puede hacerse operar durante largos lapsos de tiempo, por ejemplo de hasta 6500 horas, a la actividad elevada constante del catalizador.

20.

4) Una ventaja considerable ulterior del procedimiento según la invención, reside en que la producción de 1,4-naftoquinona puede ser realizada con rendimiento constantemente alto en la misma planta y con los mismos catalizadores que los empleados según el estado de la técnica para la producción de anhídrido de ácido ftálico por oxidación con aire de naftaleno, sin necesidad de hacer cualesquiera cambios costosos. Tan solo es necesario mantener en la cámara de reacción la concentración de azufre según el invento, lo que generalmente es factible sin instalación de aparatos adicionales.

25.

Ejemplos:

30.

El equipo utilizado en los siguientes ejemplos,



5. consta de un tubo reactor de 25 mm de diámetro interior y de 3 m de longitud. Este tubo reactor - una unidad de un reactor de servicio técnico - está rodeado por una salmuera constantemente circulada mediante una bomba, cuya temperatura es controlada por tres elementos termoeléctricos dispuestos a diferente profundidad de inmersión y es ajustada conforme a éstos. En el tubo reactor parado están introducidos 1000 ml de un catalizador, tal como está descrito para la producción de anhídrido de ácido ftálico en FIAT-Report 649, Londres, 1947, páginas 2 y 3.

10. La temperatura del catalizador es medida en la zona de reacción por un elemento termoeléctrico verticalmente ajustable en un tubo protector. Con la ayuda de la salmuera o baño de sal, la temperatura del catalizador es mantenida constante a la temperatura indicada en los Ejemplos.

15. A una temperatura de 378° C, por el tubo reactor se hacen pasar 2,75 m³ normales de aire por hora, que están cargados con 100 g. de naftaleno. El naftaleno es evaporado en un evaporador antepuesto de un volumen de aproximadamente 3500 ml a un grado correspondiente y es agregado bajo mezclamiento a la corriente de aire. La mezcla de naftaleno y aire que sale del evaporador, tiene una temperatura de aproximadamente 110 a 120° C. La corriente de producto que abandona el tubo reactor, entra en un separador de sólidos, un tubo de aproximadamente 50 cm de diámetro interior provisto de chapas de reenvío, refrigerado exteriormente con agua y dispuesto horizontalmente, en el cual son separados los productos sólidos a la temperatura normal y del cual estos productos son descargados
- 20.
- 25.
- 30.



a intervalos de 4 horas.

5. La comprobación de los componentes individuales del producto de reacción procede por análisis cualitativa y cuantitativa mediante cromatografía en una corriente de gas; adicionalmente se determina la 1,4-naftoquinona polarográficamente y el anhídrido de ácido ftálico potenciométricamente.

10. En el siguiente Ejemplo 1, se describe la oxidación de naftaleno según el estado de la técnica. El procedimiento de la invención es documentado por los ejemplos 2 a 10.

Ejemplo 1 (para la comparación)

15. En un ensayo prolongado correspondiente al modo operativo general precedentemente descrito, se aplica naftaleno de alquitrán con un contenido de azufre de 0,4 % en peso, como corresponde, para la oxidación catalítica de naftaleno en la fase de gas a anhídrido de ácido ftálico, al estado de la técnica. Se obtienen 90 g/h de producto sólido de reacción con un contenido de 95 % en peso de anhídrido de ácido ftálico y de 3 % en peso de 1,4-naftoquinona.

Ejemplo 2.

25. Se procede conforme al modo operativo general precedentemente descrito, pero al naftaleno aplicado se agrega tanto naftaleno más rico en azufre que constantemente se mantiene una concentración de azufre de 0,015 % en peso en el naftaleno aplicado. Al cabo de 110 horas de operación, se obtienen 105 g/h de producto sólido de reacción con un contenido de 25 % en peso de 1,4-naftoquinona y 45 % en peso de anhídrido de ácido ftálico.

30.



Ejemplo 3.

5. Se procede conforme al modo operativo general precedentemente descrito, pero previamente se efectúa un tratamiento previo del catalizador como sigue: Sobre el catalizador dispuesto en el tubo reactor se hacen pasar durante 24 horas a una temperatura de 400° C. 1,5 m³ normales por hora de una corriente de nitrógeno conteniendo 1 % en volumen de oxígeno así como 100 g/h de naftaleno. Subsiguientemente, sobre el catalizador así tratado, durante una hora a la misma temperatura, se hace pasar 1 m³ normal por hora de una mezcla seca de dióxido de carbono y aire, que contiene 2 % en volumen de SO₂.

10. Después de una operación durante 200 horas, al naftaleno suministrado se agrega tanto naftaleno más rico en azufre que constantemente se mantiene una concentración de azufre de 0,015 % en peso en el naftaleno aplicado. Se obtienen 108 g/h de producto sólido de reacción con un contenido de 35 % en peso de 1,4-naftoquinona y 47 % en peso de anhídrido de ácido ftálico. Estos valores son mantenidos hasta el final del ensayo. La duración del ensayo era en total de 6500 horas.

Ejemplo 4.

15. Se procede análogamente al Ejemplo 3, pero en lugar del naftaleno rico en azufre, al naftaleno aplicado se agrega una cantidad correspondiente de azufre elemental. El azufre elemental es disuelto previamente en el naftaleno fundido, antes de que éste sea entregado al evaporador. Después de la adición del azufre, queda conservada la cantidad de producto sólido de azufre de 111 g/h con una proporción de un 35 % en peso de 1,4-naftoquinona y

20.

25.

30.



de un 47 % en peso de anhídrido de ácido ftálico durante todo el tiempo de la duración del ensayo. La duración del ensayo era de 1000 horas.

Ejemplo 5.

5. Se procede análogamente al Ejemplo 4, pero en lugar de azufre elemental, se agrega tiofeno en una cantidad de un 0,04 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado. Los resultados son los mismos que en el Ejemplo 4.

10. Ejemplo 6.

Se procede análogamente al Ejemplo 4, pero en lugar de azufre elemental, se agrega tionafteno en una cantidad de un 0,063 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado. Después de la adición del tionafteno, queda mantenida la cantidad de producto de reacción sólido de 107 g/h con una proporción de 35 % en peso de 1,4-naftoquinona y de 47 % en peso de anhídrido de ácido ftálico durante toda la duración del ensayo. La duración del ensayo era de 1000 horas.

20. Ejemplo 7.

Se trabaja conforme al modo operativo general precedentemente descrito, pero al cabo de 200 horas de operación, a la corriente de aire de aplicación continuamente se agrega un 0,03 % en peso de gas de dióxido de azufre, calculado sobre el naftaleno aplicado. De esta manera, conjuntamente con el azufre contenido en el naftaleno aplicado, en la mezcla de naftaleno y aire se mantiene una concentración de azufre de un 0,015 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado. Después de la adición del gas de dióxido de azufre, se mantiene la cantidad



de producto de reacción sólido de 110 g/h con una proporción de 35 % en peso de 1,4-naftoquinona y de 47 % en peso de anhídrido de ácido ftálico durante toda la duración del ensayo que era de 1000 horas.

5. Ejemplo 8.

Con el modo operativo correspondiente al Ejemplo 3, pero sin tratamiento previo del catalizador, al cabo de 350 horas de operación, se obtienen 105 g. de producto de reacción sólido que contiene 28 % en peso de 1,4-naftoquinona y 45 % en peso de anhídrido de ácido ftálico. Después de 550 horas de operación, se logra una proporción de 1,4-naftoquinona de un 35 % en peso a una proporción de anhídrido de ácido ftálico de un 45 % en peso.

10.

Ejemplo 9.

Se procede análogamente al Ejemplo 3, pero se hace pasar la mezcla de naftaleno y aire por el tubo reactor a una temperatura de 352° C. Después de 200 horas de operación, al naftaleno suministrado se agrega tanto naftaleno más rico en azufre que en el naftaleno aplicado se mantiene constantemente una concentración de azufre de 0,015 % en peso. Se obtienen 105 g/h de producto de reacción sólido con un contenido de 25 % en peso de 1,4-naftoquinona y de 27 % en peso de anhídrido de ácido ftálico.

15.

20.

Ejemplo 10.

Se procede análogamente al Ejemplo 3, pero se hace pasar la mezcla de naftaleno y aire por el tubo reactor a una temperatura de 410° C. Después de 200 horas de operación, se agrega al naftaleno aplicado tanto naftaleno más rico en azufre que se mantiene constantemente en el naftaleno aplicado una concentración de azufre de

25.

30.



0,015 % en peso. Se obtienen 101 g/h de producto de reacción sólido con un contenido de 30 % en peso de 1,4-naftoquinona y de 60 % en peso de anhídrido de ácido ftálico.

N O T A

5. 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
10. hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con fechas 12 de julio de 1972 y 15 de marzo de 1973, bajo los números P 22 34 306.2 y P 23 12 838.3, respectivamente; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye
15. la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONJUNTA DE 1,4-NAFTOQUINONA Y ANHIDRIDO DE ACIDO FTALICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 1.- Procedimiento para la producción conjunta de 1,4-naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, por oxidación catalítica de naftaleno, en fase gaseosa, caracterizado porque en la cámara de reacción se mantiene una baja concentración de azufre.
- 25.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha concentración de azufre es de aproximadamente un 0,002 hasta aproximadamente un 0,1 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado.
30. *ME* 3.- Procedimiento según las reivindicaciones



1 y 2, caracterizado porque dicha concentración de azufre es de aproximadamente un 0,005 hasta aproximadamente un 0,05 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado.

5.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha concentración de azufre es de aproximadamente un 0,01 hasta aproximadamente un 0,02 % en peso, calculado sobre el naftaleno aplicado.

10.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicha concentración de azufre se mantiene por el suministro de azufre en forma elemental o ligada.

15.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se suministra azufre en forma ligada como dióxido de azufre.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la baja concentración de azufre se mantiene por la aplicación de un naftaleno con el correspondiente contenido de azufre como material de partida.

20.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 320 a 450° C.

25.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 350 a 410° C.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se trabaja con lecho fijo.

30.

me

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el catalizador se somete a un tratamiento previo, de tal manera que por litro de ca-



5. talizador, a una temperatura de 300 a 450° C, se conduce sobre el catalizador una corriente de nitrógeno conteniendo 0,1 a 1 % en volumen de oxígeno, en una cantidad de 4 m³ normales por hora, bajo adición de 0,1 a 200 g/h de naftaleno, y subsiguientemente se hace pasar por litro de catalizador una mezcla de dióxido de azufre y aire conteniendo 0,2 a 5,0 % en volumen de dióxido de azufre, en una cantidad de 0,5 a 4 m³ normales por hora sobre el catalizador.

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador contiene pentóxido de vanadio, sulfato de álcali y piro-sulfato de álcali.

15. 13.- Procedimiento para la producción conjunta de 1,4-naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1973

20. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MUDEZ
p. p. Firmados L. Gaita Fernández

MGE