

4 1 9 3 8 0

22.06.1973



P.- 55.640

VI/Pat.Abt.

rf 3657

Wa 7103

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C07C; B01J

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad alemana

establecida en Prinzregentenstr. 22, 8 Munich 22, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO DE
ACIDO FTALICO".

(Clase Internacional C07c, B01j)

22 NOV



419380

Catalizadores para la preparación de anhídri-
do de ácido ftálico, que consisten en cuerpos de sopor-
te recubiertos con pentóxido de vanadio y con dióxido
de titanio, son ya conocidos desde hace tiempo. La pre-
paración se puede realizar según la memoria de la paten-
5 te holandesa 64 720, por ejemplo, precipitando en calien-
te una solución o una suspensión acuosas de sulfato de
titanilo con una solución saturada de metavanadato de
amonio, y aplicando el precipitado sobre el cuerpo de
10 soporte en un tambor de grageado. En la calcinación
subsiguiente el precipitado se transforma en una mezcla
de pentóxido de vanadio y de dióxido de titanio (anata-
sa). Los catalizadores así preparados son ya activos a
temperaturas del baño de sales de 300-340º; sin embargo,
15 dan como resultado, al principio, una elevada oxidación
total.

Otro método de preparación de tales catalizado-
res se indica en las memorias de las patentes de los Es-
tados Unidos 2.035.606 y 2.625.554. Aquí, por ejemplo,
20 una suspensión de pentóxido de vanadio y de dióxido de
titanio se pulveriza o rocía sobre los cuerpos de sopor-
te calientes. En este caso, utilizando anatasa usual en
el comercio, se forman catalizadores que a temperaturas
del baño de sales de 400º y más necesitan unas dos sema-
25 nas hasta que proporcionan un anhídrido de ácido ftálico

419380

22 NOV. 1972



suficientemente puro.

Además, en la memoria de la patente belga
721 850 se propone añadir compuestos de aluminio, de li-
tio o de zirconio a los catalizadores preparados con ana-
5 tasa. Sin embargo, estas adiciones no se han acreditado
porque no originan ninguna mejora de la calidad del pro-
ducto. En la memoria de la publicación alemana 1 935 008
se describe un procedimiento para la purificación de los
productos brutos obtenidos de tal manera. En este caso,
10 el anhídrido impuro se conduce una vez más, a una tempe-
ratura elevada conjuntamente con aire, sobre un cataliza-
dor de pentóxido de vanadio-dióxido de titanio.

El objeto de la invención son catalizadores con
soporte para la preparación de anhídrido de ácido ftálico,
15 con un recubrimiento de pentóxido de vanadio y de dióxi-
do de titanio, que después de un atemperado durante 5
horas a 400°C tienen una superficie según BET de 15-100
m²/g, preferentemente de 25-50 m²/g.

Según los datos de la memoria de la patente france-
20 sa 1.539.361, con el empleo de catalizadores a base de
dióxido de titanio y de pentóxido de vanadio con una
gran superficie sin la adición del piro sulfato de pota-
sio, que actúa como moderador, tal como se emplean según
la invención, sería de esperar una oxidación completa de
25 los productos orgánicos de partida para formar óxidos de

419380

22 nov.



5 carbono y agua, en lugar de una oxidación para formar anhídrido de ácido ftálico. Por el contrario se comprobó que con los catalizadores con soporte aquí reivindicados se alcanzan extraordinarios rendimientos y una serie de ventajas adicionales.

10 La calidad del anhídrido de ácido ftálico separado es buena desde el principio ya al poner en marcha de la instalación. La temperatura de iniciación característica para el establecimiento de la reacción exotérmica es alrededor de 20 - 50° más baja que con el empleo de anatasa usual. Por ello, en el caso de reparaciones de larga duración, se pueden poner de nuevo en marcha con mayor facilidad hornos de reacción algo enfriados. Asimismo es más favorable el comportamiento con carga diferente sobre los reactores, que por ejemplo puede ser necesaria por perturbaciones en el funcionamiento, puesto que en tal caso no se origina ninguna reducción esencial del rendimiento. Por último hay que mencionar además que también es menor la sensibilidad frente a un envenenamiento del catalizador por impurificación con roña.

20 Se ha demostrado que estas ventajas sólo pueden ser logradas si se emplea un catalizador que tenga una superficie según BET de 15 a 100 m²/g después de un atemperado durante 5 horas a 400°C. La idoneidad del catalizador se comprueba en una muestra que es atemperada del modo descrito. El catalizador no necesita ser sometido a este tratamiento.

16.11.73

419380



La superficie según BET del catalizador está determinada esencialmente por el dióxido de titanio empleado. Por ello es de una importancia decisiva la elección del dióxido de titanio empleado.

5 La anatasa comercial se prepara industrialmen
te a gran escala como pigmento con una superficie según
BET de 7 - 11 m²/g y un tamaño de partículas de 0,1 - 0,14
µm, por calcinación a 800° de dióxido de titanio recién
precipitado, que contiene agua, llamado también hidra-
10 to de dióxido de titanio. El hidrato tiene una superfi-
cie muy grande, que incluso después de atemperar a
400° es aún superior a 100 m²/g. Tanto la anatasa como
el hidrato de dióxido de titanio no son por sí solos
adecuados como componentes del catalizador para los ca-
15 talizadores con soporte según la invención. Sin embar-
go, se ha mostrado que los catalizadores con soporte,
cuyo recubrimiento contiene una mezcla de anatasa
(superficie según BET 7 - 11 m²/g) y de hidrato de dióxi-
do de titanio (superficie según BET > 100 m²/g), son
20 especialmente adecuados. En ellos los recubrimientos tie-
nen principalmente radios de poros (medidos con el poro-
símetero de mercurio) entre 500 y 2500 Å, en especial
entre 1000 y 1300 Å. La anatasa y el hidrato de dióxido
de titanio están contenidos de preferencia en la propor-
25 ción, referida a un gramo de dióxido de titanio, de deg



de 1 hasta 4 a 1. El hidrato de dióxido de titanio puede ser también añadido total o parcialmente como precipitados conjuntos con pentóxido de vanadio. Tanto la anatasa como el hidrato de dióxido de titanio pueden ser adquiridos fácilmente a gran escala industrial con una pureza elevada y con una calidad invariable. Esto es de gran importancia para la calidad de los recubrimientos de los catalizadores.

Fundamentalmente es también posible emplear como dióxido de titanio anatasa que no había sido calcinada a 800°, sino a unos 550°. Con ello se obtiene un producto con superficies según BET de por ejemplo 70 m²/g. Sin embargo, de un modo característico se obtuvieron resultados algo mejores con mezclas, a igualdad de superficie. Además es también posible preparar un dióxido de titanio adecuado por hidrólisis de tetracloruro de titanio en fase gaseosa.

La proporción atómica de titanio a vanadio y el espesor del recubrimiento pueden ser seleccionados basándose en la situación actual conocida de la técnica. En la mencionada memoria de la patente holandesa 64 720 se describen, por ejemplo, catalizadores con una proporción de desde 1,1 hasta 5 a 1 y una cantidad de recubrimiento desde 30 hasta 80 g por litro de cuerpo de soporte. El pentóxido de vanadio se puede emplear como tal o

419380



5 en forma de compuestos, los cuales, tal como por ejemplo el metavanadato de amonio, a temperatura elevada se transforman en pentóxido de vanadio. La superficie específica del pentóxido de vanadio que había sido atemperado a 400° es tan pequeña, que carece de importancia la forma en que se efectúe la adición.

10 El pentóxido de vanadio se puede emplear también en forma de precipitados conjuntos con dióxido de titanio. Los precipitados conjuntos preparados según el procedimiento de la mencionada memoria de la patente holandesa o según procedimientos de precipitación modificados dan, con lavado cuidadoso de los precipitados, productos cuya superficie es sensiblemente mayor de 100 m²/g. Una reducción al tamaño necesario para la preparación de buenos catalizadores puede lograrse por medio
15 de un tratamiento a una temperatura adecuada y molienda. Para la precipitación conjunta se puede partir de sulfato de titanilo usual en el comercio o de soluciones en ácido sulfúrico, que se preparan por ejemplo a partir
20 de hidrato de dióxido de titanio altamente purificado para la obtención a escala industrial de núcleos de rutilo. La precipitación se lleva a cabo en un medio ácido, preferentemente a un valor de pH de 2 a 4.

25 Cuerpos de soporte utilizables, son según el estado actual de la técnica, esferas, cilindros y cuer-

419380



pos análogos, del tamaño aproximado de guisantes, a base de óxido de aluminio, dióxido de silicio, corindón, gres, porcelana, piedra pómez u otros silicatos, como por ejemplo silicato de magnesio. En concordancia con los datos de la bibliografía, la superficie de los cuerpos de soporte debe ser lo menor posible. Se comprobó que para los tubos empleados en la mayor parte de los hornos de reacción, con un diámetro interno de 25 mm, son especialmente adecuadas esferas de 8 mm, porque dan un elevado aprovechamiento del espacio con una reducida caída de presión y porque es mínima la tendencia a la formación de defectos de empaquetamiento durante el llenado. Para estos cuerpos de soporte ha resultado ser especialmente favorable una cantidad de recubrimiento de 30 hasta 50 g por litro y una proporción de titanio a vanadio de desde 4 hasta 5 a 1.

Se obtienen catalizadores con soporte con recubrimientos de dióxido de titanio-pentóxido de vanadio de una adherencia muy buena, lo que es de importancia especial para el transporte y para el llenado de los tubos de reacción con los catalizadores, si a la suspensión del recubrimiento, tal como es ya en sí conocido, se le añade un aglutinante orgánico. En tal caso no aparecen los inconvenientes descritos para tales aditivos en Chem. Ing. Techn. 41, 968, tal como reducción del ren

419380

22 R.



dimiento.

Aglutinantes orgánicos especialmente adecuados son las dispersiones de copolímeros compatibles con una elevada concentración de material de carga, que se pueden obtener en el comercio, a base de estireno-acrilato, acetato de vinilo-laurato de vinilo, acetato de vinilo-etileno o acetato de vinilo-maleato. Son completamente suficientes adiciones en una cantidad de 10 a 25 % en peso de resina sintética, referida a la masa inorgánica de recubrimiento. La resina sintética se elimina completamente por combustión durante el calentamiento de los hornos de reacción con aire caliente. La debilitación de la textura estructural ocasionada por ello se reduce espontáneamente al cabo de algún tiempo y no tiene como consecuencia ningún inconveniente en cuanto a la duración de los catalizadores.

La aplicación de los recubrimientos sobre los cuerpos de soporte se puede realizar con todas las instalaciones usuales para este fin. Por ejemplo, se puede pulverizar o rociar una suspensión acuosa de los componentes sobre los cuerpos de soporte calentados y agitados en un tambor de grageado, de forma tal que el agua se evapore tan pronto como se produce la cohesión. El recubrimiento se puede llevar a cabo de un modo especialmente sencillo con aparatos recubridores de lecho fluidificado,

419380



como se mencionan por ejemplo en la memoria de la paten
te alemana 1 280 756. Con suspensiones sin aglutinante
orgánico son ventajosas temperaturas de recubrimiento
superiores a 150°. En el caso de la adición de disper-
5 siones de resinas sintéticas hay que tener en cuenta la
formación de película y las propiedades de la película.
Las temperaturas utilizables se encuentran aproximadamen
te en el intervalo de 70 a 130° (una medida exacta es
difícil). Los catalizadores son especialmente adecuados
10 para la oxidación de o-xileno a anhídrido de ácido ftáli-
co. Pueden emplearse los hornos y las condiciones de reac
ción usuales. La temperatura favorable del baño de sales
está, dependiendo de la superficie según BET y de la car-
ga, entre 350 y 410°. Puesto que la superficie disminuye
15 durante el funcionamiento, estas temperaturas se despla-
zan algo hacia arriba con el tiempo. Como carga normal se
puede considerar unos 4 metros cúbicos en condiciones nor
males de aire y 168 g de o-xileno por tubo (3 m de longi-
tud, 25 mm de diámetro interno) y por hora. Se pueden rea
20 lizar modificaciones en el intervalo de 2 a 5 metros
cúbicos en condiciones normales y de 100 a 180 g de o-xi
leno sin perjuicio del rendimiento ni de la calidad del
producto. La adición, en si conocida, de azufre al o-xileno
o de dióxido de azufre al gas de reacción no es indispensa
25 blemente necesaria, pero conduce a rendimientos de 1 a 2%

419380



más altos. Cantidades usuales son, por ejemplo, 0,05 - 0,3 % de azufre en o-xileno o la cantidad correspondiente de dióxido de azufre al gas de reacción.

5 Todas las experiencias descritas en los ejemplos siguientes se llevaron a cabo en un horno de reacción con tubos de 3 m de longitud y 25 mm de diámetro interno. Los tubos estaban llenos hasta una altura de 260 cm con esferas de 8 mm del catalizador, a base de silicato de magnesio con pocos poros, (con corindón, gres y porcelana se obtienen iguales resultados). Los datos de temperatura se refieren siempre al baño de sales, puesto que una determinación de la temperatura del catalizador adolece de bastantes defectos. La carga fué de 4 metros cúbicos en condiciones normales de aire y 176 g de o-xileno por tubo y por hora. El o-xileno empleado tenía una pureza de 95,7 % y contenía 0,1 % de azufre disuelto. El rendimiento se determinó por medición del volumen del o-xileno consumido y pesado del anhídrido de ácido ftálico separado. Los datos en % significan kg en anhídrido de ácido ftálico separados por 100 kg de o-xileno bruto consumido.

10

15

20

25 El recubrimiento del cuerpo de soporte se llevó a cabo en un tambor de grageado a 70 - 90° con una suspensión acuosa que contenía, en 1 l de agua, 450 g de pentóxido de vanadio + dióxido de titanio y 110 g de

419380



una dispersión al 50 % de un copolímero de acetato de
vinilo-laurato de vinilo. Las cantidades de los componen
tes del recubrimiento realmente depositados se dan en
gramos por litro de esferas del soporte. Anatasa sin
5 ninguna indicación especial significa anatasa con una
superficie de 7 - 11 m²/g. En el caso de hidrato de
dióxido de titanio, el dato se refiere al TiO₂ conteni
do en él. Para la determinación de la superficie según
BET, las esferas recubiertas se calentaron hasta 400°
10 en una corriente de aire con una elevación de 100° por
hora y seguidamente se mantuvieron 5 horas a aquella
temperatura. Los valores dados en m²/g se refieren a la
masa de recubrimiento.

15

Ejemplo 1

Catalizador: 9 g de V₂O₅, 18 g de anatasa, 18 g de hidra
to de dióxido de titanio, superficie según BET: 72-79.
Se investigaron diversas cargas de preparación en un hor
no de 200 tubos, en un horno de 10 tubos y en varios
20 hornos de un solo tubo, durante períodos de tiempo de
hasta 10 meses. La temperatura de iniciación era de 330-
340°. Con una temperatura de iniciación de 360° el anhí
drido separado contenía desde el principio menos de 0,02 %
de ftalida. El rendimiento aumentó en los primeros 3-4
25

419380



5 días a más de 100 %. La temperatura óptima del baño de sales en le horno de 200 tubos era de 370°. En un funcionamiento continuo el rendimiento medio mensual fué de 103-104 %. Las variaciones de temperatura en el intervalo de 365-385° no influyeron en el rendimiento de forma persistente.

10 Un catalizador preparado sólo con anatasa (36 g) y por lo demás igual dió a 380° durante una semana rendimientos de sólo 20 a 30 %. Ciertamente, a 420° se alcanzaron al cabo de 2 semanas rendimientos de aproximadamente 100 %, pero el producto, con un contenido de ftalida superior a 1 %, era inadecuado para la transformación en anhídrido de ácido ftálico puro con funcionamiento normal de la instalación. Sólo por elevación
15 de la cantidad de recubrimiento en 1,5 veces, por empleo de esferas de soporte de 6 mm y por reducción del contenido de pentóxido de vanadio a 4,5 g por litro de soporte se pudo obtener un anhídrido utilizable. No obstante, durante el período de iniciación, incluso con catalizadores modificados de tal modo resultó un producto de baja
20 calidad. Una adición de óxido de zirconio o de sales de litio, según la memoria de la patente belga 721 850, no aportó ninguna mejora apreciable.

25

16.11.73

419380

22 NOV 1973



Ejemplo 2

508 g de $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ se disolvieron con calentamiento y con adición de 18 ml de amoníaco acuoso al 28 por ciento en 13 l de agua. Con la solución calentada a 90° se mezclaron con agitación, en el curso de 15 minutos, 2,88 kg de una solución de sulfato de titanilo (200 g de TiO_2 y 800 g de H_2SO_4 por litro). En el curso de otros 15 minutos se añadieron luego 1,4 l más de solución acuosa de amoníaco hasta que la mezcla tenía un valor de pH de 2. Con ello se separó un precipitado de color amarillo claro. Después de que se continuó agitando durante 2 horas más a 90° , el precipitado se filtró con succión se puso en suspensión varias veces, se separó por centrifugación y se secó. Contenía pentóxido de vanadio y dióxido de titanio en la proporción en peso de 1:1. Catalizador: 16 g del precipitado, conjunto 20 g de anatasa, 4 g de hidrato de dióxido de titanio. Superficie según BET 18. Los diagramas Debye-Scherrer del recubrimiento atemperado eran idénticos a los del catalizador descrito en el ejemplo 1. El catalizador se empleó en un horno de un solo tubo durante 5 semanas. Rendimiento medio 104 % a 400° . Contenido de ftalida 0,08 %.

Ejemplo 3

Catalizador: 13 g de V_2O_5 , 15 g de anatasa, 15 g de hidra

419380

28.11.73



to de dióxido de titanio. Superficie según BET 50.

El catalizador se puso en funcionamiento en un
horno de un solo tubo a 380° y ya en el segundo día dió
lugar a un producto con menos de 0,02 % de ftalida, con
un rendimiento de más de 100 %. En el curso de 10 días
se alcanzó el rendimiento de 104 %.

Ejemplo 4

Catalizador: 8,7 g de V_2O_5 , 26 g de anatasa, 8,7 g de hi-
drato de dióxido de titanio. Superficie según BET 30-35.

Diferentes cargas de preparación del cataliza-
dor se emplearon en un horno de 10 tubos y en varios hor-
nos de un solo tubo. Con una temperatura de iniciación
de 360° se obtuvo desde el principio un producto puro.
El rendimiento llegó a 100 % después de 2 días. Una mues-
tra media de 115 cargas dió durante 3 meses a 390° un ren-
dimiento de 106 %. Para ensayar el efecto de una impuri-
ficación con óxido de hierro, a una carga se añadió roña
finamente molida procedente de un horno técnico, en una
cantidad de 0,3 % referido al recubrimiento. En el pro-
medio de un período de 3 semanas a 395°, el rendimiento
fue de 105,3 %. La misma roña se añadió en igual canti-
dad a un catalizador de igual composición química, que
había sido preparado sólo con anatasa (34,7 g). Con ello
el catalizador se hizo completamente inutilizable: a 420°

410380



el anhídrido separado contenía aún 14 % de ftalida.

Ejemplo 5

5 Catalizador: 8 g de V_2O_5 , 25,6 g de anatasa, 6,4 g de hidrato de dióxido de titanio, superficie según BET 22.

A 390° se alcanzó un rendimiento mensual medio de 105,3 %.

Contenido de ftalida del anhídrido separado:

0,06 %.

10 Ejemplo 6

Catalizador: 9 g de V_2O_5 , 14 g de anatasa, 22 g de hidrato de dióxido de titanio, superficie según BET 93.

A 375° se alcanzó un rendimiento mensual medio de 103,1 %. Contenido de ftalida del anhídrido separado

15 0,03 %.

Ejemplo 7

20 Catalizador: 9 g de V_2O_5 , 36 g de anatasa preparada por atemperado a 550°, superficie según BET 52. A 360° se alcanzó un rendimiento medio de 102,6 %.

Ejemplo 8

25 Catalizador: 7 g de V_2O_5 , 28 g de anatasa preparada por hidrólisis de tetracloruro de titanio en fase gaseosa, superficie según BET 24. A 400° se alcanzó un rendimiento

419380



medio de 102,4 %.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de anhídrido de ácido ftálico, caracterizado porque se utilizan catalizadores con soporte con un recubrimiento de pentóxido de vanadio y de dióxido de titanio, que después de un atemperado durante 5 horas a 400°C tiene una superficie según BET de 15-100 m²/g, preferentemente de 25-50 m²/g.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el recubrimiento contiene una mezcla de anatasa (superficie según BET de 7-11 m²/g) e hidrato de dióxido de titanio (superficie según BET > 100 m²/g).

25

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el recubrimiento contiene

16.11.73

Handwritten signature or initials.

419380



anatasa e hidrato de dióxido de titanio en la proporción,
referida a un gramo de dióxido de titanio, de desde 1
hasta 4 a 1.

5

4^a.PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRI-
DO DE ACIDO FTALICO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 22 NOV 1973

P.A.

Oscar Leizaburu
Por Poder.

16.11.73
M.C.U.

- 18 -

Pe