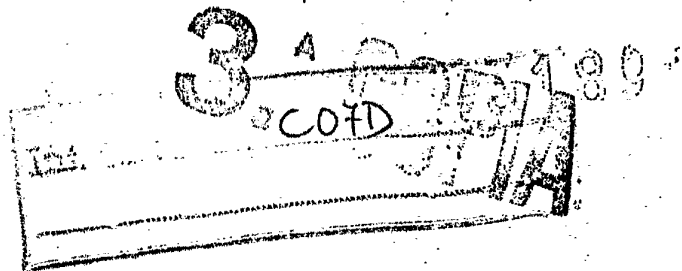


431.895

PATENTE DE INTRODUCCION
R 2107



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO FTALICO.

Solicitante: RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25
quai Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE - Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación del ortoxileno por aire.

Se sabe desde hace largo tiempo la manera de obtener anhídrido ftálico de o-xileno con ayuda de aire, sobre

un catalizador que comprende óxido de vanadio, dispuesto en los haces de tubos de un reactor. Los gases efluyentes de los reactores de oxidación son enviados a condensadores y el condensado recuperado es destilado para proporcionar anhídrido ftálico relativamente puro.

5.

La oxidación desprende una gran cantidad de calor desprovista de valor y en parte perdida como consecuencia del empleo de aire en gran exceso con respecto al xileno y en virtud a que se continua la oxidación en tubos de gran longitud a fin de tender hacia un máximo de transformación del hidrocarburo. Esto ocasiona una pérdida de carga notable de los gases durante la travesía del reactor. Además, la cantidad de catalizador puesta en práctica es, por este motivo, importante. Los gastos de inversión necesarios tanto para la realización de la instalación como para la compra o la fabricación del catalizador, se añaden a un balance energético desfavorable para perjudicar la rentabilidad de los procedimientos convencionales.

10.

15.

20.

La entidad solicitante ha puesto ahora a punto un nuevo procedimiento que, por los medios descritos a continuación, evita estos diferentes inconvenientes. Las ventajas que permite obtener serán puestas en evidencia durante la descripción del procedimiento.

25.

El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación del anhídrido ftálico por oxidación de o-xileno por medio de aire, en presencia de un catalizador que comprende óxidos de titanio y de vanadio dispuestos en un soporte a base de compuestos refractarios, revestido de un esmalte que comprende óxidos de silicio, de metales elegidos entre los alcalino-terreos y aluminio, de metales alcalinos y

30.

- eventualmente de boro, y después condensación del anhídrido seguida de su purificación y tratamiento de los gases efluyentes, caracterizándose este procedimiento porque la oxidación es efectuada en tubos de 19 a 25 mm de diámetro interno que
5. contienen en 1,20 a 2,20 m granos de catalizador que tienen un diámetro equivalente medio de 4 a 8 mm, a una temperatura comprendida entre 360 y 400°C, con una relación ponderal del aire al oxígeno de 18 a 24 y un caudal horario de esta mezcla gaseosa de 3000 a 6900 g/h por litro de catalizador puesto
10. en práctica, porque el condensado es calentado en presencia de sales de sodio y porque el conjunto de los gases efluyentes es sometido a una post-combustión.

- Los catalizadores que pueden ser puestos en práctica han sido descritos en la patente francesa 2.102.853 y en su
15. adición depositada el 19 de julio de 1.971 a nombre de la sociedad "Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain" bajo el número de solicitud 71.26278 y con el título de "Catalizadores para la oxidación de oxígeno en anhídrido ftálico". Estos catalizadores comprenden un soporte preferentemente de alúmina,
20. aglomerada en forma de bolas de 4 a 8 mm de diámetro equivalente medio por calcinación o con ayuda de cemento, que presenta una superficie específica de 0,04 a 0,4 m²/g y una porosidad interna de 0,02 a 25 cm³ por 100 g, y revestido de un esmalte que funde entre 800 y 1200°C, que comprende, en peso, de 20 a
25. 60% de SiO₂, de 0 a 15% de Al₂O₃, de 1 a 15% de Na₂O y K₂O, de 0,5 a 16% de metales alcalino-terreos y de 0 a 40% de B₂O₃; (esta última cantidad siendo preferentemente de 20 a 40%); el grano esmaltado es recubierto de una sustancia activa que comprende de 70 a 90% en peso de TiO₂ y V₂O₅ a razón de 0,05 a
30. 2% con respecto al peso total del grano de catalizador. Por

diámetro equivalente medio, se entiende el diámetro de la esfera que tendría el volumen medio de los granos.

5. La masa catalítica se introduce en tubos de sección generalmente circular pero una sección diferente, por ejemplo cuadrada equivalente a un círculo de 19 a 25 mm de diámetro, puede resultar igualmente conveniente. Esta masa es puesta en posición y después mantenida en los tubos de modo a no presentar caminos preferentes para los gases en la longitud de 1,20 a 2,20 m que ocupa. Una longitud libre es dejada en la porción extrema de los tubos cerca de la pared de los reactores.

10. El catalizador es recorrido por una mezcla gaseosa de aire y de o-xileno en una proporción ponderal comprendida entre 18 y 24 con un caudal de 3000 a 6900 g por hora y por litro de catalizador.

15. A pesar de la pequeña dimensión de los granos de este catalizador, y, merced, en parte, a la poca longitud de la zona reactiva de los tubos de los reactores, la pérdida de carga es pequeña y una presión relativa de 0,500 kg/cm² en los gases a la entrada es suficiente. Estos gases son filtrados para evitar la entrada de materia en polvo y no experimentan ningún otro tratamiento previo a excepción de un precalentamiento para llevarlos a una temperatura de 90 a 160°C.

20. El o-xileno puede igualmente contener una cierta cantidad de impurezas hasta el 5% de su peso.

25. La temperatura en el reactor es mantenida por circulación de un baño de sal fundida (mezcla de nitrato y nitrito de sodio y/o de potasio). El baño es calentado durante el arranque de una operación pero cuando el régimen de marcha es alcanzado, se recupera una gran cantidad de calor manteniendo este baño a una temperatura de 360 a 400°C en los reactores.

30.

Este calor recuperado con los de la mezcla gaseosa procedente de estos reactores y de la reacción de post-combustión y de los gases efluyentes en forma de vapor de agua, en parte o en su totalidad a presión elevada (40 a 100 bares), hace al procedimiento autónomo en lo que concierne a la energía, fuera del período de arranque.

5.

A la salida del reactor los gases tienen una temperatura superior a 360°C , no pudiendo ser esta temperatura inferior a la del baño de sal; son enviados a un intercambiador de calor que recupera una parte de su energía térmica y su temperatura es descendida en algunos grados (5°C aproximadamente) por encima de la temperatura de condensación del anhídrido ftálico.

10.

Los condensadores, en los que estos gases y vapores son dirigidos a continuación, son en virtud al pequeño caudal gaseoso de dimensión reducida con respecto a los condensadores de las instalaciones convencionales. El fluido que circula por estos condensadores es de 2 a 6°C por encima del punto de rocío del agua transportada con los gases, punto que depende menos, en el procedimiento de la invención que en los procedimientos convencionales, del estado higrométrico del aire.

15.

20.

Según un procedimiento clásico un condensador, o una serie de condensadores sirve para la condensación del anhídrido ftálico mientras que los otros condensadores puestos fuera de circuito son calentados hasta la fusión del condensado. Otros dispositivos tales como los que permiten la condensación sobre soportes sólidos granulados podrían ser igualmente empleados en el procedimiento de la invención.

25.

El anhídrido bruto, fundido en un condensador recalentado es dirigido hacia un recipiente sobremontado de un

30.

dispositivo de refrigeración donde es calentado bajo agitación y a una presión a lo sumo igual a la presión atmosférica a una temperatura de 240 a 285°C en presencia de 0,0085 a 0,035% en peso con respecto al anhídrido ftálico bruto de una mezcla de carbonato de sodio y de nitrato de sodio en una proporción molar comprendida entre 0,5 y 1. Algunas impurezas como el ftálico son descompuestas. Se ha revelado que la presencia simultánea de estas dos sales manifiesta una sinergia. El empleo de estas sales aisladamente es conocido por la experiencia ha mostrado que su presencia simultánea permite reducir en la mitad la proporción en ftálico en el anhídrido ftálico destilado para una misma proporción global en iones sodio.

Después de este tratamiento, el anhídrido es sometido a una primera destilación que permite la separación, en cabeza, de las impurezas ligeras entre las que se encuentra el ácido benzóico. En una segunda destilación, el anhídrido ftálico prácticamente puro es separado en cabeza de la columna utilizada. Las presiones en estas dos columnas sucesivas son mantenidas, preferentemente, respectivamente entre 400 y 760 mm/hg y 60 y 100 mm/hg.

Resulta ventajoso tomar en continuo una cierta cantidad de la cola de cuba de la segunda columna y someterla a una evaporación en capa delgada a una presión de 60 a 300 mm/hg. La fracción evaporada rica en anhídrido ftálico es reciclada al calderín de la columna mientras que los residuos pesados se delizan en un tubo de poca sección, provisto de una junta hidráulica y después en un receptáculo que contiene agua, tras haber sido puesto en forma de granos sólidos por pulverización de agua a la salida posterior del tubo de poca sección. Esta operación de enfriamiento y granulación se efectúa en un re-

cinto aislado de la atmósfera, lo que evita la emisión de vapores tóxicos. El residuo así granulado puede ser eliminado sin causar contaminación a la atmósfera o al agua.

5. Los efluyentes gaseosos son tomados a las salidas de los condensadores del recipiente de envejecimiento y las columnas y después enviados a través de una capa que tiene en general 15 a 60 cm de espesor de catalizador constituido de granos de 4 a 6 mm de diámetro equivalente de alúmina con paladio; la proporción de paladio en el peso total de paladio es de 0,1 a 0,6% una combustión completa de los efluyentes se ceba desde los 190°C (temperatura a la cual los gases son introducidos a través de la capa catalítica).

10. El caudal de los gases a la entrada es de 36000 a 9000 l/h por litro de catalizador.

15. Los gases de combustión que no contienen ya óxido de carbono, salen del recinto de post-combustión a una temperatura superior a 300°C y son dirigidos hacia un intercambiador de calor en el que su energía térmica es recuperada antes del rechazo a la atmósfera de esta mezcla gaseosa hecha no tóxica.

20. Además de las diversas ventajas de este procedimiento que han sido puestas anteriormente en evidencia, es de notar que la pérdida total en anhídrido ftálico es del orden de 1,5%, es decir 0,6% aproximadamente en los condensadores, 0,6% aproximadamente en las destilaciones y 0,2% aproximadamente arrastrados por los residuos. Además este anhídrido no recuperado, como el xileno no oxidado y los diferentes compuestos oxidables que se forman en la instalación son parcialmente valorizados en la post-combustión en forma de energía térmica que hace el procedimiento autónomo en lo que concierne a la
- 25.
- 30.

energía, a excepción de la necesaria para el arranque.

Dos ejemplos se describen a continuación con fines meramente ilustrativos del procedimiento y no deben ser considerados como una limitación del alcance de la invención.

5. EJEMPLO 1

Una mezcla de aire y de o-xileno (al 99% en peso) en una proporción ponderal de 22, precalentada a 135°C y con una presión relativa de 441 mm/hg, es enviada a razón de 6300 g por litro de catalizador y por hora a un reactor que comprende 4650 tubos de 21 mm de diámetro interno y de 1,50 m de longitud total que contienen en 1,35 m de longitud bolas de catalizador de 4 a 7 mm de diámetro equivalente. El soporte del catalizador está constituido de alúmina electrofundida triturada y después aglomerada en bolas en un dispositivo apropiado, con ayuda de un cemento. La porosidad de este soporte es de 25 ml/100g, estando comprendido el diámetro medio de los poros entre 80 y 100 micrones, y su superficie específica está comprendida entre 0,2 y 0,3m²/g. Se reviste, por litro de 150 g de esmalte que comprende en peso 49,9% de SiO₂, 7,7% de Al₂O₃, 1,2% de Na₂O, 0,4% de K₂O, 11,5% de CaO y 29,3% de B₂O₃ depositado a partir de suspensión en agua de estos compuestos y después cocido durante dos horas a 960°C. La materia activa es depositada sobre este soporte esmaltado en un tambor que gira en atmósfera confinada, en 2 h a 430°C. Para un litro de soporte, se utilizan 16 g de hexavanadato de amonio en 500 cm³ de agua adicionada de 10 g de urea disuelta en 60 cm³ y de 75 g de anatasa en suspensión en agua que contiene 1 cm³ de etanolamina.

La temperatura del baño fundido en el que se encuentran los tubos de catálisis es mantenida a 372°C.

El rendimiento ponderal de la oxidación es de 104% con respecto al xileno.

5. La condensación se efectúa en los condensadores fijos que comprenden tubos de aletas en cuyo interior circula un fluido caloportador a una temperatura de 55 a 65°C durante la fase de condensación. Cuando un condensador está suficientemente revestido de anhídrido, es aislado del reactor y el fluido es entonces calentado a 160°C para provocar la fusión del anhídrido depositado en los condensadores cortados de los reactores.

10. El producto es enviado a una cuba agitada que contiene 3800 kg de anhídrido bruto y una mezcla de 0,25 kg de CO_3Na_2 y de 0,35 kg de Na_3Na . El tiempo de estancia medio en esta cuba es de 6 h a una temperatura de 280°C.

15. El producto, crasegado después de este tratamiento es dirigido a una primera columna en la que la presión está comprendida entre 500 y 600 mm/hg, siendo eliminados 72 kg de fracción ligera por hora. La fracción pesada es introducida en el fuste de una segunda columna en la que la presión es de 70 a 90 mm/hg en cabeza de columna.

20. El anhídrido ftálico sensiblemente puro (99,7%) es recuperado en cabeza. 13 kg/h de la cola de cuba de esta columna son dirigidos a un evaporador de capa delgada que tiene una superficie activa de 0,5 m². Un rotor de paletas, que gira a una velocidad de 1,1 r.p.s. esparce esta capa bajo un espesor medio de 5 mm. La temperatura de la pared es de 275°C y la presión absoluta en el evaporador de 200 mm/hg. Anhídrido es así evaporado y reciclado en el calderín de la segunda columna. Los residuos granulados y solidificados por pulverización de 2 m³/h de agua a temperatura ambiente sobre la

25.

30.

corriente que se desliza por un tubo de 32 mm de diámetro interno se depositan en una cuba de 2 m³ de agua de donde son eliminados. Una faldilla cilíndrica que se sumerge 10 cm en el agua, acoplada al tubo de deslizamiento por un cono, en cuyo interior están las toberas de pulverización, evita todo desprendimiento de vapores corrosivos.

5.

El peso de residuos es de 4,75 kg/h y su proporción en anhídrido (en peso) es del 20%.

10.

El rendimiento ponderal global en anhídrido ftálico recuperado es de 102,6%.

15.

Los gases y vapores procedentes de los condensadores de la cuba de envejecimiento y de las columnas son enviados a razón de 10500 m³/h (medido en las condiciones normales de temperatura y de presión) a una temperatura de 210°C a un reactor de post-combustión que contiene 0,3 m³ de catalizador al 0,3% de paladio depositado sobre alúmina microporosa, con un espesor de 20 cm. En el lecho catalítico la temperatura de 260°C cerca de la entrada se eleva a medida de la progresión de los gases que son enviados a una temperatura de 390-400°C en un intercambiador de calor que permite el precalentamiento de los gases de entrada y el sobrecalentamiento del agua que posteriormente, proporcionará vapor a elevada presión. Estos gases enfriados no contienen ya óxido de carbono descubrible en su expulsión a la atmósfera.

20.

25.

EJEMPLO 2

Una mezcla de aire y de o-xileno (al 99,1% en peso) es introducida a una temperatura de 135°C en un reactor que comprende 13260 tubos de 21 mm de diámetro interno que contienen en una longitud de 1 m, el catalizador descrito en el ejemplo anterior.

30.

La temperatura es igualmente regulada a 377°C en el baño de sales que rodea estos tubos.

Los tratamientos ulteriores son análogos a los del ejemplo anterior.

5. En un primer ensayo, la relación ponderal aire/o-xileno es de 22 y el caudal de ortoxileno de 210 g/h por litro de masa catalítica. El rendimiento ponderal con respecto al o-xileno es de 105,2% y el rendimiento global de 103,2%.

10. En un segundo ensayo, la relación ponderal aire/o-xileno es de 20 y el caudal de ortoxileno 240 g/h por litro de masa catalítica. El rendimiento ponderal con respecto al o-xileno es de 104,1% y el rendimiento global de 102,7%.

N O T A

15. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita PATENTE DE INTRODUCCION en España por 10 años sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO FTALICO, caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la preparación de anhídrido ftálico, por oxidación de ortoxileno por medio de aire, en presencia de un catalizador que comprende óxidos de titanio y de vanadio depositados sobre un soporte a base de compuestos refractarios, revestido de esmalte y después condensación del anhídrido seguida de su purificación y el tratamiento de los

30.

5. gases efluyentes, caracterizado porque la oxidación es efectuada en tubos de 19 a 25 mm de diámetro interno que contienen en una longitud de 1,20 a 2,20 m granos de catalizador que tienen un diámetro equivalente medio de 4 a 8 mm, a una temperatura de 360 a 400°C con una relación ponderal del aire al oxígeno de 18 a 24 y un caudal horario de esta mezcla gaseosa de 3000 a 6900 g por litro de catalizador puesto en práctica, porque el condensado es calentado en presencia de sales de sodio durante 1 a 6 horas a una temperatura de 240 a 285°C y porque el conjunto de los gases efluyentes es sometido a una post-combustión.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento del condensado se efectúa bajo agitación en presencia de una mezcla de 0,0085 a 0,035% en peso con respecto al anhídrido ftálico bruto tratado, de una mezcla de carbonato de sodio y de nitrato de sodio en una proporción molar comprendida entre 0,5 y 1 bajo una presión a lo sumo igual a la atmosférica.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el conjunto de los gases efluyentes es enviado con un caudal de 9000 a 36000 l/h por litro de catalizador y a una temperatura superior a 190°C, a través de una capa de 15 a 60 cm de espesor de catalizador constituido de granos de 4 a 6 mm de diámetro equivalente medio, de alúmina con paladio en la que la proporción de paladio sobre su peso total es de 0,1 a 0,6%.

20. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque las calorías desprendidas en las reacciones de oxidación y de post-combustión son recuperadas y utilizadas para proporcionar la energía necesaria al

25.

30.

conjunto de la operación.

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

5. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una solar cara.

Madrid, 13 NOV. 1974

10.

RHONE-PROGIL

J. GOMEZ AGUDO Y CUSAT
p. p. firmados L. Góiz Fernández

