

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



| | | |
|------|-------------------------|-------|
| ⑩ ES | ① NUMERO | ⑩ A 1 |
| | ② 439741 | |
| | ③ FECHA DE PRESENTACIÓN | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|----------------------------|---------------|---------------------------------|
| ④ PRIORIDADES: ⑤ NUMERO | ⑥ FECHA | ⑦ PAIS |
| P 24 36 00956 | 26 julio 1974 | Republica Federal Alemana |

| | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| ⑧ FECHA DE PUBLICIDAD | ⑨ CLASIFICACION INTERNACIONAL | ⑩ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01J; C07D | |

| |
|---|
| ⑪ TITULO DE LA INVENCION |
| PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO DE ACIDO FTALICO |

| |
|--------------------------|
| ⑫ SOLICITANTE (ES) |
| RASF AKTIENGESELLSCHAFT. |

| |
|---|
| DIRECCION DEL SOLICITANTE |
| 6700 Ludwigshafen, Republica Federal Alemana. |

| |
|---|
| ⑬ INVENTOR (ES) |
| Kurt Blechschmitt, Dr. Friedrich Wirth, Dr. Paul Hornberger, Dr. Peter Reuter, Dr. Gert Buerger. |

| |
|----------------|
| ⑭ TITULAR (ES) |
| |

| |
|-----------------|
| ⑮ REPRESENTANTE |
| GOMEZ ACEBO. |

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar anhídrido de ácido ftálico por oxidación de o-xileno y/o naftalina, en presencia de un catalizador soporte conteniendo cesio y rubidio.

5 De las publicaciones de solicitud de patente alemana DAS 1 943 759 y DOS 2 020 482 se conocen catalizadores para la oxidación de o-xileno o naftalina dando anhídrido de ácido ftálico, cuya masa activa contiene además de pentóxido de vanadio y dióxido de titanio unos sulfatos alcalinos. Aun-
10 que estos catalizadores suministran rendimientos en anhídrido de ácido ftálico de un 103 o bien 104 por ciento en peso, referido al o-xileno, en la industria se desea aumentar estos rendimientos aún más.

15 Los catalizadores mencionados tienen la desventaja de que por la acción del sulfato alcalino tienden a formar fusiones con el pentóxido de vanadio, perdiendo el catalizador, por lo tanto, una parte del pentóxido de vanadio.

20 De la memoria de patente belga 808.541 se sabe que los catalizadores soporte conteniendo pentóxido de vanadio y dióxido de titanio que contienen, además, pequeñas cantidades en sodio y/o potasio en forma de compuestos libres de azufre, se prestan para la preparación de anhídrido de ácido ftálico.

Su acción es, en efecto, considerable. Se obtienen rendimientos en anhídrido de ácido ftálico de hasta un 110 por ciento en peso, referido a o-xileno. Sin embargo, dicho catalizador también tiene, igual que los catalizadores arriba mencionados, la misma desventaja de que los buenos resultados mencionados solamente se logran con cargas de 40 a 50 g de o-xileno por m^3 de aire. Empleando más o-xileno, por ejemplo, 60 a 80 g de o-xileno por m^3 de aire, se forman puntos calientes (hot spots) en una sección limitada dentro de la carga del catalizador con temperaturas de más de $500^{\circ}C$. A temperaturas tan elevadas, el catalizador sufre daños, reduciéndose, por lo tanto su vida. Además disminuye el rendimiento.

Por lo tanto, el cometido técnico consistía en desarrollar catalizadores para la oxidación de o-xileno y/o naftalina dando anhídrido de ácido ftálico que permitan aumentar la carga en o-xileno y/o naftalina por m^3 de aire, manteniendo al mismo tiempo un elevado rendimiento y una vida prolongada.

Se ha encontrado ahora, que un catalizador soporte apropiado para la oxidación de o-xileno y/o naftalina dando anhídrido de ácido ftálico a partir de un soporte inerte, no poroso y una masa activa aplicada sobre éste en una capa fina que contiene 1 a 40 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y 60 a 99 por ciento en peso de dióxido de titanio, con un

contenido en pentóxido de vanadio, referido al catalizador soporte, de un 0,05 a 4 por ciento en peso, presenta estas propiedades favorables, deseadas cuando la masa catalítica contiene más de un 0,15 a 1,5 por ciento en peso de rubidio y/o cesio, referido al dióxido de vanadio.

El nuevo catalizador tiene la ventaja de que aún con cargas de hasta 150 g de o-xileno por m^3 de aire no se presentan hot spots a más de $500^{\circ}C$, por lo que el catalizador posee, aún bajo tales condiciones, una vida prolongada. Además, al emplear los nuevos catalizadores no es necesario comprimir tanto aire. Finalmente, se logra aumentar la descarga por unidad de tiempo, referido al volumen de catalizador. Todas estas ventajas se logran bajo rendimientos excelentes.

Los nuevos catalizadores contienen como material soporte inerte, no poroso silicatos sinterizados o fundidos, porcelana, arcilla, carburo silícico, rutilo o cuarzo. El soporte tiene, ventajosamente, la forma de una bola con un diámetro de 3 a 12 mm o la forma de anillo.

La masa catalítica aplicada sobre el soporte tiene un espesor de capa de, por ejemplo, 0,04 a 1 mm, preferentemente, de 0,05 a 0,2 mm. La masa activa asciende aproximadamente a un 3 a 50 por ciento en peso del catalizador soporte.

El dióxido de titanio utilizado tiene, ventajosamente, una superficie interior de 3 a 100, preferentemente 7 a 50 m²/g y un tamaño de grano menor a 1 μ , por ejemplo, 0,4 a 0,8 μ . La masa catalíticamente activa contiene, referido al dióxido de titanio, más de un 0,15 a 1,5 por ciento en peso, preferentemente, un 0,16 a 0,6 por ciento en peso de rubidio o cesio. En la obtención de los catalizadores se adicionan, por ejemplo, al dióxido de titanio los metales alcalinos mencionados, por ejemplo, en forma de sus óxidos u otros compuestos conteniendo oxígeno, tales como carbonatos, acetatos o nitratos. Estos compuestos se transforman a temperatura más elevadas en los óxidos.

A la masa activa se puede agragar, además de los componentes mencionados, hasta un 3 por ciento en peso, especialmente un 0,2 a 1 por ciento en peso de fósforo en forma de un compuesto preferentemente en forma de ácido fosfórico o de compuestos de fósforo conteniendo nitrógeno, tales como fosfato de amonio.

La masa catalítica posee, ventajosamente, una superficie interior de 6 a 90 m²/g, especialmente 6 a 20 m²/g. El catalizador se prepara en forma usual, por ejemplo, mezclando un compuesto de vanadio que se transforma al calentarlo en pentóxido de vanadio, tales como vanadato de amonio o el oxalato, formiato, acetato, tartrato o salicilato del vanadio en agua o un disolvente orgánico, tal como formamida, dietilacetamida,

rodanuro de amonio, úrea fundida o un alcanol con el dióxido de titanio finamente disperso bajo adición del compuesto de rubidio y/o cesio mencionado, y pulverizando la mezcla que en la mayoría de los casos posee una consistencia pastosa, por ejemplo, en un tambor recubridor sobre el soporte precalentado a 100 a 450°C. El dióxido de titanio finamente disperso se obtiene, por ejemplo, por molienda, preferentemente, en un molino coloidal.

Para la obtención de anhídrido de ácido ftálico se coloca el nuevo catalizador soporte en forma en sí conocida, por ejemplo, en un horno tubular cuyo tubo tiene un diámetro de 18 a 40 mm y una longitud de 1 a 4,0 m y se pone en contacto con la mezcla gaseosa de o-xileno y/o naftalina y aire. Ventajosamente, se utilizan soportes de catalizador cuyo diámetro asciende a 1/3 de la anchura interior del tubo empleado.

Para ajustar la temperatura se rodean los tubos con una fusión de sal en que se mantiene una temperatura de 360 a 450°C. La carga horal por litro de catalizador asciende, por regla general, a 1,5 a 6 m³ normales de aire que está cargado con hasta 150 g, especialmente 40 a 100 g de o-xileno y/o naftalina por m³ normal. La mezcla se precalienta, ventajosamente, a 150 a 300°C y se conduce a través del tubo, presentándose en el primer tercio de la capa catalítica la temperatura más elevada (hot spot), que no ha de sobrepasar los 500°C.

La invención se ilustrará a base de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

2 500 g de bolas de esteatita con un diámetro de 6 mm se
calientan en un tambor recubridor a 150°C y se pulverizan
a una temperatura de 130 a 150°C con una suspensión acuosa
5 que se compone de 400 g de anatasa con una superficie in-
terior de 11 m²/g, 73,2 g de oxalato de vanadilo (contenido
en vanadio de un 41 por ciento en peso, calculado como V₂O₅),
500 g de agua, 100 g de formamida y 0,85 g de carbonato de
rubidio, hasta que el peso de la masa catalítica aplicada
10 asciende a un 7,0 % del peso total del catalizador.

La capa catalítica consta de un 0,58 % en peso de óxido de
rubidio (equivale a un 0,145 % en peso de Rb), un 7,0 % en
peso de pentóxido de vanadio y un 92,84 % en peso de anatasa,
hallándose 1 átomo de rubidio por 45,3 átomos de vanadio en
15 la capa. El contenido en rubidio, referido a la anatasa, as-
ciende a un 0,156 %.

1 800 g de dicho catalizador se colocan en un tubo de hierro
de una longitud de 3,25 m y una anchura interior de 2 mm,
llenando así el tubo hasta una altura de 2,80 m. Para ajustar
20 la temperatura, el tubo de hierro está rodeado de una fusión
de sal. A través del tubo se conducen por hora 4 m³ normales
de aire con cargas en o-xileno al 97 por ciento en peso de
40 a 60 g/m³ normales del aire. Se obtienen los resultados
indicados en la siguiente tabla: "rendimiento" significa el
25 anhídrido de ácido ftálico obtenido en por ciento en peso,

referido a o-xileno al 100 por ciento en peso.

| carga (g) | temperatura(°C) | | rendimiento |
|--|-----------------|-------------------|-------------|
| | baño salino | lecho de contacto | |
| o-xileno/m ³ normal de aire | | | |
| 39,5 | 385 | 460 | 111,5 |
| 60,1 | 378 | 468 | 110 |

5

Ejemplo 2

1 200 g de anillos de esteatita con un diámetro exterior de 8 mm y una longitud de 8 mm se pulverizan en un tambor recubridor con la suspensión descrita en el ejemplo 1 que
10 contiene en lugar de 0,85 g 1,46 g de carbonato de rubidio, a 120 a 150°C durante el tiempo suficiente para que el peso de la masa aplicada ascienda a un 12 % del peso del catalizador.

15 La masa catalítica se compone de 0,274 % en peso de óxido de rubidio (equivale a un 0,25 % de Rb), 7,0 % en peso de pentóxido de vanadio y 92,73 % en peso de anatasa, hallándose 1 átomo de rubidio por 26,6 átomos de vanadio en la masa. El contenido en rubidio, referido a la anatasa, asciende a un 0,269 %.

20 1 200 g de este catalizador se colocan en el tubo de hierro descrito en el ejemplo 1, llenando así el tubo hasta una altura de 2,80 m. A través del tubo se conducen por hora 4 m³ normales de aire que está cargado con 40 a 60 g de o-xileno

al 97 por ciento en peso/m³ normales de aire. Se obtienen los siguientes resultados:

| carga (g) o-xileno/m ³ normales | temperatura (°C) | | rendimiento (definición véase el ejemplo 1) |
|--|------------------|----------------------|---|
| | baño salino | lecho de contacto | |
| 40,8 | 389 | 450 | 112,1 |
| 61,0 | 385 | 462 | 110,5 |

Ejemplo 3

2 500 g de bolas de esteatita con un diámetro de 6 mm se pulverizan en un tambor recubridor con la suspensión descrita en el ejemplo 1 que contiene en lugar de 0,85 g de carbonato de rubidio 1,19 g de carbonato de cesio a 120 a 150°C durante el tiempo suficiente para que la masa aplicada ascienda a un 8 % del peso del catalizador.

La masa catalítica se compone de 0,236 % en peso de óxido de cesio (equivale a 0,223 % en peso de Cs), 7,0 % en peso de pentóxido de vanadio y 92,76 % en peso de anatasa, hallándose 1 átomo de cesio por 65,7 átomos de vanadio en la masa. El contenido en cesio, referido a la anatasa asciende a un 0,24 %.

1 800 g de este catalizador se colocan en el tubo de hierro descrito en el ejemplo 1, llenando así el tubo hasta una altura de 2,80 m. A través del tubo se conducen por hora 4 m³ normales de aire que está cargado con 40 a 60 g de o-xileno

al 97 por ciento en peso/m³ normales de aire. Se obtienen los siguientes resultados:

| carga (g) | temperatura (°C) | | rendimiento (definición véase el ejemplo 1) |
|-----------|------------------|-------------------|--|
| | baño salino | lecho de contacto | |
| 40 | 395 | 442 | 110,2 |
| 60 | 388 | 450 | 109,5 |

Ejemplo comparativo

2 500 g de bolas de esteatita con un diámetro de 6 mm se pulverizan en un tambor recubridor con la suspensión descrita en el ejemplo 1 que contiene en lugar de 0,85 g de carbonato de rubidio, 0,49 g de carbonato de potasio a 120 a 150°C durante el tiempo suficiente para que la masa aplicada ascienda a un 7 % del peso del catalizador.

La masa catalítica se compone de 0,078 % en peso de óxido de potasio (equivale a un 0,089 % en peso de K), 7,0 % en peso de pentóxido de vanadio y 92,91 % en peso de anatasa, hallándose 1 átomo de potasio por 46,4 átomos de vanadio en la masa. El contenido en potasio, referido a la anatasa asciende a un 0,084 %.

1 800 g de este catalizador se colocan en el tubo de hierro descrito en el ejemplo 1, llenando así el tubo hasta una altura de 2,80 m. A través del tubo se conducen por hora 4 m³ normales de aire que está cargado con 40 a 60 g de o-xileno

al 97 por ciento en peso/m³ normales de aire. Se obtienen los siguientes resultados:

| carga (g) | temperatura (°C) | | rendimiento |
|----------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------------|
| o-xileno/m ³ normales | baño salino | lecho de contacto | (definición como en el ejemplo 1) |
| 39,8 | 375 | 470 | 108,5 |
| 58,7 | 370 | >500 | <100 |

5

El rendimiento de un 108,5 % en peso de anhídrido de ácido ftálico con una carga de 39,8 g de o-xileno/m³ normales de aire es un 3 % más bajo que en el ejemplo 1, en que se utiliza un catalizador dotado de una cantidad equivalente de rubidio, referido a vanadio, y un 1,7 % más bajo que según el ejemplo 3, en que se utiliza un catalizador dotado de la cantidad equivalente de cesio.

10

Con una carga de 58,7 g de o-xileno/m³ normales de aire, la temperatura sube dentro de pocos minutos considerablemente por encima de 500°C. El rendimiento en anhídrido de ácido ftálico disminuye a menos de 100 por ciento en peso. El o-xileno ya no se transforma completamente. Se obtiene un producto atípico que no se puede vender.

15

20 **Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.**

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de anhídrido
de ácido ftálico, caracterizado porque una mezcla gaseosa
de o-xileno y/o naftalina y aire, se conduce a través de los
tubos de un horno tubular en donde, y mediante una fusión
de sal, se mantiene una temperatura de 360 a 450°C y en
donde se ha introducido un catalizador soporte compuesto
de un soporte inerte no poroso y de una masa activa aplicada
sobre el mismo en capa delgada, y conteniendo de 1 a 40%
10 en peso de pentóxido de vanadio, de 60 a 99% en peso de
dióxido de titanio y, referido al dióxido de titanio, más
de 0,15 hasta 1,5% en peso de rubidio y/o cesio en forma
de sus óxidos y ascendiendo el contenido en pentóxido de
vanadio, referido al catalizador soporte, a 0,05 - 4% en peso.

15 2.- Procedimiento para la obtención de anhídrido
de ácido ftálico, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente memoria.

Esta memoria consta de 12 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

20

Madrid, 16 FEB. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

ENVIADO A LOS REGISTROS
Y FIRMADO POR L. G. G. S. S. S. S.

