



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

445992

ES	445992	Col A1
FECHA DE PRESENTACION		

(10) PROPRIETARIO (11) NUMERO	(12) FECHA	(13) PAIS
P 25 10 994.8	13 de marzo de 1975	ALEMANIA
(14) FECHA DE PUBLICIDAD	(15) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(16) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/B013	
(17) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO FTALICO.		
(18) SOLICITANTE (S)	CONCEDIDA - 3 FEB. 1976	
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.	
(19) INVENTOR (ES)	KURT BLECHSCHMITT. Dr. PETER REUTER. Dr. FRIEDRICH WIRTH. Dr. GERT BUERGER y Dr. ROLF SEUBERT.	
(20) REPRESENTANTE		
(21) REPRESENTANTE		

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico por oxidación catalítica de o-xileno o naftaleno.

5 Para la obtención de anhídrido ftálico por oxidación catalítica de o-xileno o naftaleno ya se han propuesto catalizadores soporte conteniendo vanadio o titanio, tal y como se describen p.ej. en la memoria de patente alemana 1 442 590 o en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 1 642 938. Se obtienen aplicando un dióxido de titanio y una mezcla conteniendo un compuesto de vanadio de tal forma sobre un soporte, que p.ej. tiene la forma de bola, pastilla, cono o anillo, que el soporte se halla cubierto después del secado con una capa aproximadamente 0,02 a 2 mm de gruesa de la masa activa a partir de pentóxido de vanadio y dióxido de titanio. En este procedimiento los soportes en forma de bola se han acreditado en un grado tal en cuanto a la pérdida de presión en el reactor tubular y al buen rendimiento logrado, que en las plantas industriales se han podido imponer únicamente dicha clase de catalizadores de bola. Soportes de catalizador en forma de bola se consideran además especialmente ventajosos puesto que presentan en el tubo de reacción un elevado aprovechamiento de espacio causando una ligera reducción de presión y reducen el peligro de una irregularidad de relleno al llenar los reactores tubulares. El relleno uniforme obtenible con los catalizadores de bola permite lograr en la oxidación fuertemente exotérmica de los hidrocarburos una eliminación de calor buena y uniforme de las zonas calientes (hot spots) y una estancia esencialmente constante de las corrientes de gas en el lecho catalítico. Esto permite regular la reacción de oxidación de manera que se puede impedir en esencia una oxidación excesiva, y las pro-

10

15

20

durτος se obtienen en una buena calidad y con rendimientos elevados.

Por lo tanto no sorprende el que dichos catalizadores en forma de bola se considerasen la solución técnicamente óptima y que otros perfeccionamientos deseables de dichos catalizadores se basasen tan sólo en la composición de la masa catalíticamente activa.

5

Se ha encontrado ahora que anhídrido ftálico se puede obtener en forma especialmente ventajosa por oxidación de o-xileno o naftaleno utilizando un catalizador que consta de un soporte inerte, no poroso, en forma de anillo con un diámetro exterior de 7,3 a 8,6 mm, una altura de 5,3 a 7 mm y un espesor de pared de 0,1 a 2 mm y de la masa activa que contiene un 1 a 30 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 70 a 99 por ciento en peso de dióxido de titanio y/o de circonio que se halla aplicada sobre el soporte con una capa 0,05 a 1 mm de gruesa.

10

Este nuevo catalizador presenta ventajas sorprendientes al utilizarlo p.ej. en la obtención de anhídrido ftálico a partir de o-xileno o naftaleno tanto con respecto al rendimiento y a la vida de los catalizadores como en la realización técnica de las reacciones de oxidación.

15

Los nuevos catalizadores constan de un soporte en forma de anillo que tiene un diámetro exterior de 7,3 a 8,6 mm, preferentemente 7,5 a 8,4 mm, una altura de 5,3 a 7,8 mm, preferentemente 5,8 a 6,8 mm, y un espesor de pared de 0,1 a 2 mm, preferentemente 0,5 a 1,5 mm y especialmente 1,3 a 1,6 mm. Estos anillos constan de materiales inertes, no porosos, tales como hierro, acero, aluminio, porcelana, arcilla, óxido de aluminio o silicatos, tales como silicato, de magnesio, aluminio o circonio.

20

Los soportes se recubren con la masa catalíticamente activa aplicando sobre ellos una mezcla de dióxido de titanio y/o dióxido de circonio finamente distribuido y la solución o suspensión de un compuesto de vanadio. Como dióxido de titanio finamente distribuido se emplea preferentemente anatasa con una superficie interior específica de 5 a 20 m²/g.

5

Como compuestos de vanadio entran en consideración el pentóxido de vanadio o aquellos compuestos de vanadio que a temperatura más elevada se transforman en pentóxido de vanadio, p.ej. oxalato de vanadilo, formiato de vanadilo, tartrato de vanadilo, o vanadato amónico. Se pueden utilizar también precipitaciones mezcladas de dióxido de titanio y pentóxido de vanadio o compuestos de titanio-vanadio, p.ej. vanadatos de titanio. La mezcla a aplicar sobre el soporte puede prepararse en forma en principio conocida, p.ej. mezclando el óxido de titanio y/o dióxido de circonio finamente repartido con la solución o suspensión del compuesto de vanadio en agua y/o un disolvente orgánico, tales como formamida o etanolamina. La mezcla conteniendo las sustancias catalíticamente activas se aplica sobre un soporte calentado, p.ej. a 110 a 500°C. En el catalizador terminado, la masa activa asciende a p.ej. un 4 a 30 por ciento en peso del catalizador. El grosor de capa de la masa activa asciende, preferentemente a 0,05 a

10

15

20

0,5 mm.

La mezcla conteniendo las sustancias catalíticamente activas se ajusta de tal forma que la masa activa aplicada sobre los soportes contenga después del secado un 1 a 30, preferentemente 1 a 15 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 70 a 99, preferentemente 85 a 99 por ciento en peso de dióxido de titanio y/o dióxido de circonio. La masa catalíticamente

25

5 active puede contener p.e.j. hasta un 5 % de otras sustancias, tales como los óxidos de los elementos cesio, rubidio, talio, fósforo o antimonio. En estos casos se arregará a la mezcla o aplicar sobre los soportes las cantidades correspondientes de los óxidos mencionados o de aquellos compuestos que durante el recubrimiento se transforman en dichos óxidos.

10 Según el procedimiento de la invención se realiza la oxidación en forma en sí conocida en reactores tubulares con enfriamiento de baño salino a temperaturas de baño salino de 330 a 450°C, preferentemente 340 a 400°C. Los nuevos catalizadores se pueden cargar con 4 a 10 m³ normales de aire o bien en soporte conteniendo oxígeno por hora y tubo (diámetro de tubo aprox. 16 a 40 mm y longitud de tubo aprox. 1 a 4 m). Se pueden emplear cargas en o-xileno o naftaleno de 20 a 100 g/m³ normales.

15 Correspondientemente se ha comprobado que no solamente se presentan pérdidas de presión más reducidas sino también se logran rendimientos más elevados en anhídrido ftálico, y que los catalizadores según la invención pierden más lentamente su actividad elevada y presentan una vida más elevada que los catalizadores en forma de bola conocidos.

20 En una comparación con catalizadores de bola se ha determinado otra ventaja a favor de los catalizadores de la invención que reside en que con la misma cantidad de masa catalítica aplicada sobre el soporte por volumen de espacio de contacto se puede cargar el aire con más de 40 g a 48 g de o-xileno y/o naftaleno/m³ normales de aire sin que en el lecho catalítico se presenten temperaturas por encima de 500°C a las cuales por un lado el catalizador se daña rápidamente y, por el otro, disminuye el rendimiento en anhídrido

ftálico debido a una oxidación excesiva dando anhídrido maleico, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Esto permite producir anhídrido ftálico con un considerable ahorro en energía puesto que en el empleo industrial de los catalizadores soporte conocidos es preciso limitar la carga para evitar estos inconvenientes a valores máximos de aproximadamente 40 g de o-xileno o naftaleno lo que requiere el empleo de más aire comprimido.

Además, los catalizadores según la invención se pueden cargar con más aire o gas soporte conteniendo oxígeno por litro de catalizador que los catalizadores conocidos. El catalizador soporte de la invención se puede cargar en la oxidación de o-xileno o naftaleno con 6 a 10 m³ normales de aire/h • 1 catalizador, el catalizador de bola conocido, sin embargo, solamente con 4,5 m³ normales de aire/h • 1 catalizador si se desea obtener un anhídrido ftálico de buena calidad y elevado rendimiento.

Ejemplo 1

1000 g de anillos de esteatita con un diámetro exterior de 8 mm, una altura de 6 mm y un espesor de pared de 1,5 mm se calientan en un tambor de recubrimiento a 260°C.

A esta temperatura se pulveriza una suspensión que se compone de 400 g de anatasa con una superficie interior de 11,2 m²/g, 73,6 g de oxalato de vanadilo (equivale a 30,1 g de pentóxido de vanadio), 500 g de agua y 100 g de formamida encima del catalizador hasta que el peso de la masa activa aplicada ascienda a un 12,0 % del peso total del catalizador.

La masa catalítica consta de un 7,0 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 93,0 por ciento en peso de dióxido de titanio. El espesor de capa

asciende a 0,13 mm en promedio.

1 130 g del catalizador así obtenido se introducen en un tubo de hierro colocado en forma vertical de una anchura interior de 25 mm y una longitud de 3 m que para la regulación térmica se halla rodeado de un baño salino.

5 La altura de relleno de catalizador asciende a 200 cm. Por esta capa de catalizador se conduce por hora 180 g de o-xileno mezclado con 4 500 l de aire a 370°C. La pérdida de presión causada por el catalizador asciende a 0,33 atmósferas de sobrepresión.

10 Se obtiene un rendimiento de 115 por ciento en peso de anhídrido ftálico, referido a o-xileno al 100 %.

Ejemplo 2

15 1000 g de anillos de esteatita con un diámetro exterior de 8 mm, una altura de 6 mm y un espesor de pared de 1,5 mm se calientan en un tambor de recubrimiento a 250°C y se pulverizan con la suspensión descrita en el ejemplo 1 durante el tiempo suficiente para que el peso de la masa activa aplicada ascienda a un 8 % del peso total del catalizador.

La masa catalítica consta de un 7,0 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 93,0 por ciento en peso de dióxido de titanio. El espesor de capa asciende a 0,09 mm en promedio.

20 1 130 g del catalizador así obtenido se introducen en un tubo de hierro colocado en forma vertical de una anchura interior de 25 mm y una longitud de 3 m que para la regulación térmica se halla rodeado de un baño salino.

La altura de relleno de catalizador asciende a 280 cm. Por esta capa de catalizador se conduce por hora 160 g de naftaleno mezclado con 4 000 l de aire a 382°C. La pérdida de presión causada por el catalizador asciende a 0,29 atmósferas de sobrepresión.

- 5 Se obtiene un rendimiento de 103,5 por ciento en peso de anhídrido ftálico, referido a o-xileno al 100 %.

Ejemplo 3

- 10 1 000 g de anillos de esteatita con un diámetro exterior de 8 mm, una altura de 6 mm y un espesor de pared de 1,5 mm se calientan en un tambor de recubrimiento a 260°C.

- 15 A esta temperatura se pulveriza una suspensión que se compone de 400 g de anatasa con una superficie interior de 11,2 m²/g, 62,5 g de oxalato de vanadilo (equivale a 25,6 g de pentóxido de vanadio), 500 g de agua y 100 g de formamida encima del catalizador hasta que el peso de la masa activa aplicada asciende a un 12,35 % del peso total del catalizador.

La masa catalítica consta de un 6,0 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 94,0 por ciento en peso de dióxido de titanio. El espesor de capa asciende a 0,14 mm en promedio.

- 20 1.160 g del catalizador así obtenido se introducen en un tubo de hierro colocado en forma vertical de una anchura interior de 25 mm y una longitud de 3 m que para la regulación térmica se halla rodeado de un baño salino. La altura de relleno de catalizador asciende a 280 cm. Por esta capa de

El catalizador se conduce por hora 246 g de o-xileno mezclado con 6 000 l de nitrógeno a 300°C. La pérdida de presión causada por el catalizador asciende a 0,51 atmósferas de sobrepresión.

5 Se obtiene un rendimiento de 114,3 por ciento en peso de anhídrido ftálico, referido a o-xileno al 100 %.

Ejemplo 4

1 000 g de anillos de esteatita con un diámetro exterior de 8 mm, una altura de 1 mm y un espesor de pared de 1,5 mm se calientan en un tambor de recubrimiento a 260°C.

10 A esta temperatura se pulveriza una suspensión que se compone de 400 g de anatasa con una superficie interior de 11,2 m²/g, 73,6 g de oxalato de vanadilo (equivale a 30,1 g de pentóxido de vanadio) y 116 g de carbonato de rubidio en 100 g de agua, 400 g de agua y 100 g de formamida encima del catalizador hasta que el peso de la masa activa aplicada ascienda a un 12,2 % del peso total del catalizador.

15

La masa catalítica consta de un 7,0 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 92,73 por ciento en peso de dióxido de titanio y 0,274 por ciento en peso de óxido de rubidio. El espesor de capa asciende a 0,135 mm en promedio.

20

1 120 g del catalizador así obtenido se introducen en un tubo de hierro colocado en forma vertical de una anchura interior de 25 mm y una longitud de 3 m que para la regulación térmica se halla rodeado de un baño salino. La altura

de relleno de catalizador asciende a 280 cm. Por esta capa de catalizador se conduce por hora 272 g de o-xileno mezclado con 4 000 l de aire a 375°C. La pérdida de presión causada por el catalizador asciende a 0,28 atmósferas de sobrepresión.

5

Se obtiene un rendimiento de 113,5 por ciento en peso de anhídrido ftálico referido a o-xileno al 100 %.

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.

10

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico por oxidación catalítica de o-xileno o naftaleno, caracterizado porque se utiliza un catalizador soporte conteniendo vanadio y titanio que consta de un soporte inerte, no poroso en forma de anillo con un diámetro exterior de 7,3 a 8,6 mm, una altura de 5,3 a 7,0 mm y un grosor de pared de 0,1 a 2 mm y de la masa activa aplicada sobre el soporte en una capa 0,05 a 1 mm de gruesa que contiene un 1 a 30 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 70 a 99 por ciento en peso de dióxido de titanio y/o dióxido de circonio.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte en forma de anillo del catalizador presenta un diámetro exterior de 7,5 a 8,4 mm, una altura de 5,8 a 6,8 mm y un espesor de pared de 0,5 a 1,6 mm.

5 3ª.- Procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10

Madrid

12 Jul 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

GUILLERMO A. GARCÍA
F. p. Firmado: L. García Fernández