

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	452422	12
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION	15 OCT. 1976	

452422

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMEROS	32 FECHA	33 PAIS
P 25 46 268.4	16 octubre 1.975	R. Federal Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COD	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO FTALICO		
71 SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
KURT BLECHSCHMITT., Dr. PETER REUTER., Dr. FRIEDRICH WIRTH., Dr. Paul HORNBERGER.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento favorable para obtener anhídrido ftálico por oxidación de o-xileno o naftaleno en presencia de un catalizador soporte conteniendo pentóxido de vanadio y dióxido de titanio.

Como se sabe se prepara anhídrido ftálico según un procedimiento industrial por oxidación catalítica de o-xileno o naftaleno mediante aire en un reactor tubular de lecho fijo. Como catalizadores se prestan en este procedimiento especialmente los catalizadores soporte que constan de un soporte esférico inerte y la masa catalíticamente activa de pentóxido de vanadio y dióxido de titanio que se encuentra aplicada sobre el soporte en forma de una capa delgada. Tales catalizadores se describen p.ej. en la memoria de patente alemana 1 442 590. Ya se han empleado también catalizadores soporte cuya masa activa está dotada de fósforo (publicación de solicitud de patente alemana DOS 17 69 998).

En estos procedimientos conocidos se conduce generalmente una mezcla de un gas portador conteniendo oxígeno, tal como aire y el hidrocarburo a oxidar a través de múltiples tubos colocados en el reactor en el cual se encuentra el catalizador. Los tubos se hallan rodeados de una fusión de sal en la cual se mantiene una temperatura de 350 a 420°C y que sirve para regular la temperatura. Procedido de esta

manera se forman subproductos molestos que son muy
dificiles de separar del anhídrido ftálico deseado y
que perjudican su calidad. En la obtención de anhídrido
ftálico a partir de o-xileno se trata sobre todo de
5 aldehidos y empleando naftaleno como producto de partida
de naftoquinona.

La formación de dichos subproductos es tanto mayor, cuanto
más intensivamente se carga el aire con los hidrocarburos
a oxidar. Sin embargo, para una obtención económica es
10 deseable tener elevadas cargas del aire en los hidrocarburos
a oxidar. Por cargas elevadas se entienden aquellas que
sobrepasan el límite inferior de explosión de la mezcla a
partir de aire y el hidrocarburo, tales como cargas de 44 a
100 g de o-xileno o naftaleno por m³ de aire.

15 La formación de los subproductos se puede contener realizando
la oxidación a temperaturas más bajas, haciendo pasar menos
gas (tiempo de residencia más prolongado) o cargando el aire
con menos hidrocarburos. Sin embargo, como consecuencia dis-
minuyen el rendimiento en anhídrido ftálico y las descargas
20 del reactor.

También ya se ha propuesto utilizar catalizadores cuya masa
catalíticamente activa se ha dotado de diferentes aditivos
con el fin de reducir las reacciones secundarias. Sin embargo,
esta medida tampoco fue satisfatória; o bien se obtuvieron

catalizadores demasiado activos que solamente permitieron cargar el aire con una cantidad reducida de hidrocarburos y que proporcionaron rendimientos inferiores; o los catalizadores tuvieron una actividad demasiado reducida y si
5 bien dieron buenos rendimientos, pero proporcionaron un anhídrido ftálico muy impurificado con subproductos y por lo tanto de calidad inferior.

Por lo tanto, se planteó el cometido técnico de hallar un procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico que
10 permitiese lograr un elevado rendimiento y una elevada pureza del producto aún con cargas del gas portador más elevadas en hidrocarburo.

Se ha encontrado ahora que se obtienen resultados especialmente favorables en la obtención de anhídrido ftálico por
15 oxidación de o-xileno y/o naftaleno en presencia de un catalizador soporte recubierto con una masa catalíticamente activa que contiene pentóxido de vanadio y dióxido de titanio a temperaturas de 350 a 500°C, en el cual se hace pasar el o-xileno o naftaleno con un gas portador conteniendo oxígeno
20 sobre al catalizador, si éste contiene en la masa activa en los primeros 25 a 50 por ciento en volumen, visto en dirección de flujo de la mezcla de o-xileno o naftaleno y gas portador un 0,01 a 0,3 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, en rubidio, pero ningún fósforo, y si
25 el resto del catalizador contiene en la masa activa un 0,02 a 0,8 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, en fósforo, pero ningún rubidio.

En el nuevo procedimiento se efectúa la oxidación catalítica de los hidrocarburos p.ej. de manera en principio conocida en un reactor tubular con baño de enfriamiento salino, a temperaturas de entre 340 a 500°C, preferentemente 5 850 y 400°C. Los tubos del reactor que poseen un diámetro de 18 a 40 mm y una longitud de 2 a 3,5 m están llenados con el catalizador. Se trata de un catalizador soporte que consta de un soporte catalíticamente inerte con un diámetro de 3 a 13 mm y una masa catalítica aplicada sobre éste en una 10 capa delgada. El soporte tiene p.ej. la forma de bola o preferentemente de anillo. Consta de silicatos, porcelana, arcilla, carburo silícico o cuarzo sinterizados o fundidos. La masa catalíticamente activa que cubre el soporte con una capa de 0,05 a 1 mm de grosor contiene p.ej. un 15 1 a 30 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 70 a 99 por ciento en peso de dióxido de titanio. En caso dado puede contener además pequeñas cantidades, p.ej. hasta un 5 por ciento en peso, referido a la masa catalítica, en antimonio, circonio o estaño, p.ej. en forma de sus óxidos. 20 La masa activa asciende aproximadamente a un 3 a 50 por ciento en peso del catalizador soporte terminado.

Según la invención, un 25 a 50, preferentemente un 30 a 45 por ciento en volumen del volumen total de catalizador, visto en dirección de flujo de la mezcla de hidrocarburo 25 y gas portador conteniendo oxígeno, está cargado con una masa activa que contiene un 0,01 a 0,3 preferentemente un 0,15 a 0,22 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, de rubidio pero ningún fósforo. El resto del

catalizador contiene en la masa activa un 0,02 a 0,8, preferentemente un 0,05 a 0,6 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, en fósforo, pero ningún rubidio.

5 La carga del catalizador consta de dos capas, la una conteniendo rubidio, la otra fósforo. Sin embargo, el catalizador puede estar dispuesto de tal forma que la primera capa conteniendo rubidio y libre de fósforo conste de dos o más capas catalíticas cuyo contenido en rubidio disminuye de capa en capa en dirección de flujo de los gases de reacción. La capa catalítica conteniendo fósforo puede constar asimismo de varias capas cuyo contenido en fósforo aumenta en dirección de flujo. Las capas catalíticas se pueden colocar en un reactor o también en p.ej. dos reactores conectados en serie. Lo importante es solamente la disposición espacial de los catalizadores en relación a la dirección de flujo de los gases de reacción. Realizando el procedimiento en un reactor tubular usual cuyos tubos tienen una longitud de p.ej. 2 a 3,5 m y en el cual los gases de reacción fluyen, como es sabido, desde arriba hacia abajo, se llenan los tubos, p.ej. hasta una altura de 0,99 a 2,24 m, con el catalizador conteniendo fósforo y se apila luego el catalizador conteniendo rubidio sobre el primero en una altura de p.ej. 0,60 a 1,44 m. La altura total de relleno de catalizador en los tubos asciende a 20 aproximadamente 1,80 a 3,50 m, preferentemente 2,60 y 25 3,20 m.

Los catalizadores soporte se preparan p.ej. aplicando la masa activa sobre el soporte en forma en si conocida. Por ejemplo se procede de tal forma que se mezcla el pentóxido

de vanadio o un compuesto de vanadio que se transforma en pentóxido de vanadio al calentarlo, tal como vanadato de amonio o el oxalato, formiato, acetato, tartrato o silicilato del vanadio en agua o un disolvente orgánico, tal como formamida, dietilacetamida, rodanuro amónico, urea fundida o un alcohol, con el dióxido de titanio finamente distribuido adicionando los compuestos de rubidio o fósforo apropiados, y aplicando la mezcla que en la mayoría de los casos tiene una consistencia pastosa p.ej. en un tambor de recubrimiento sobre un soporte precalentado a 100 a 450°C. El dióxido de titanio finamente distribuido se obtiene p.ej. moliéndolo preferentemente en un molino coloidal.

Compuestos de rubidio apropiados son p.ej. el sulfato de rubidio, el óxido de rubidio, el carbonato de rubidio, el acetato de rubidio o el nitrato de rubidio. Con excepción del sulfato de rubidio, todos estos compuestos se transforman a temperatura más elevada en el óxido. El rubidio está presente en el catalizador en forma de óxido de rubidio, sulfato o vanadato de rubidio. Unos compuestos de fósforos apropiados son p.ej. el fosfato de amonio, el ácido fosfórico, el ácido fosforoso o el éster de ácido fosfórico. El dióxido de titanio se emplea preferentemente en forma de anatasa que posee convenientemente una superficie interior de 3 a 100, preferentemente 7 a 50 m²/g y un tamaño de grano de menos de 1,μ, como p.ej. 0,4 a 0,8,μ.

En el nuevo procedimiento se obtiene el anhídrido ftálico en buena calidad y elevado rendimiento. La ventaja especial y sorprendente reside en que este elevado rendimiento y esta elevada calidad también se obtienen con cargas más elevadas del aire en o-xileno o naftaleno, p.ej. aquellas, que se encuentran en el margen de explosión, tales como cargas de hasta 100 g, preferentemente 44 a 80 g de o-xileno o naftaleno por m³ normal.

Ejemplo 1

a) Obtención del catalizador I:

600 g de anillos de esteatita con un diámetro exterior de 8 mm, una longitud de 6 mm y un espesor de pared de 1,5 mm se calientan en un tambor de recubrimiento a 260°C y se pulverizan con una suspensión que consta de 400 g de anatasa con una superficie interior de 11 m²/g, 73,2 g de oxalato de vanadilo (contenido en vanadio equivale a un 41 % de V₂O₅), 500 g de agua, 100 g de formamida y 1,09 g de carbonato de rubidio hasta que el peso de la masa catalítica aplicada ascienda a un 10 % del peso total del catalizador. La masa catalíticamente activa así aplicada consta de 0,202 por ciento en peso de óxido de rubidio (corresponde a un 0,186 por ciento en peso de rubidio), un 7,0 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 92,84 por ciento en peso de dióxido de titanio, en la que se encuentra 1 átomo de rubidio por cada 35,3 átomos de vanadió. El contenido en rubidio referido a anatasa asciende a 0,20.

b) Obtención del catalizador II:

Se procede como en a), agregando sin embargo en lugar del carbonato de rubidio 4,87 g de hidrogenfosfato amónico. En el catalizador listo, el peso de la masa aplicada asciende a un 10 por ciento en peso del peso total del catalizador. La capa catalítica consta de un 0,3 por ciento en peso de fósforo, un 7,0 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 92,7 por ciento en peso de dióxido de titanio. El contenido en fósforo referido a anatasa asciende a un 0,32 %.

c) Oxidación:

En un tubo de hierro 3,25 m de largo y con una anchura interior de 25 cm se introducen primero 1,60 m del catalizador II y luego 1,20 m del catalizador I. El tubo de hierro está rodeado de un baño salino para regular la temperatura. Por el tubo se conduce por hora desde arriba hacia abajo unos 4,5 m³ normales de aire cargado con hasta 60 g de o-xileno al 97 % en peso. Se obtienen los resultados que figuran en la siguiente tabla (el rendimiento significa el anhídrido ftálico obtenido en por ciento en peso, referido a o-xileno o naftaleno al 100 %):

carga (g) o-xileno/ Nm ³ de aire	temperatura del baño salino °C	rendimiento % en peso	contenido en ftálico en el anhídrido ftálico bruto %
36,8	381	114,1	trazos
50,1	374	113,8	0,001
60,3	362	114,0	0,003

Ejemplo comparativo

Empleando solamente el catalizador II en una altura de, relleno de 2,80 m y realizando la oxidación a 375°C y una carga de 37,5 g de o-xileno, se obtiene el anhídrido ftálico en un rendimiento de un 106 por ciento en peso que presenta un contenido en ftálico de menos de 0,001 %. En este caso, las cargas en o-xileno de más de 42 g producen daños en el catalizador debido a las elevadas temperaturas máximas.

Empleando solamente el catalizador conteniendo rubidio I, se obtienen los resultados que se indican en la siguiente tabla:

carga (g) o-xileno/ Nm ³	temperatura del baño salino °C	rendimiento % en peso	contenido de ftálico en el anhídrido ftálico	
			bruto	%
37,1	402	114,5	0,06	
58,5	378	114,1	0,12	

Ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 1, oxidando sin embargo naftaleno en lugar del o-xileno. La cantidad de aire que se conduce por hora a través del tubo asciende a 4 m³ normales y la carga del aire con naftaleno a hasta 60 g/m³ normales. La naftalina utilizada tiene un contenido en naftalina de un 99,1 % y un contenido en azufre de un 0,4 %. Se obtienen los resultados que figuran en la siguiente tabla:

	carga en naftaleno g de naftaleno por m ³ de aire	temperatura del baño salino °C	rendimiento % en peso	naftoquinona en el anhídrido ftá- lico bruto %
	36,1	396	100	0,11
5	43,0	381	99,5	0,14
	49,2	376	99,1	0,14

Empleando solamente el catalizador conteniendo rubidio en una altura de relleno del 2,80 m se obtiene el anhídrido ftálico con un rendimiento de un 102 por ciento en peso, pero con un contenido en naftoquinona de un 2,3 %.

Empleando solamente el catalizador conteniendo fósforo II se obtiene el anhídrido ftálico con un rendimiento de un 90 por ciento en peso y un contenido en naftoquinona de un 0,04 %.

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.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico por oxidación de o-xileno y/o naftaleno en presencia de un catalizador soporte recubierto con una masa catalíticamente

- activa que contiene pentóxido de vanadio y dióxido de titanio a temperaturas de 350 a 500°C, en el cual se conduce o-xileno o naftaleno junto con un gas portador conteniendo oxígeno sobre el catalizador, caracterizado porque el catalizador contiene en los primeros 25 a 50 por ciento en volumen del volumen total del catalizador visto en dirección de flujo de la mezcla de o-xileno o naftaleno y gas portador un 0,01 a 0,3 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, en rubidio pero ningún fósforo y el resto del catalizador contiene un 0,02 a 0,8 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, de fósforo, pero ningún rubidio en la masa activa.
- 5
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador exento de fósforo comprende los primeros 30 a 45 por ciento en volumen del catalizador y aquél exento de rubidio abarca el volumen restante del catalizador.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador exento de fósforo contiene un 0,15 a 0,22 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, en rubidio y el catalizador exento de rubidio un 0,05 a 0,6 por ciento en peso, referido a dióxido de titanio, en fósforo en la masa activa.
- 20

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de gas portador y o-xileno o naftaleno contiene 44 a 100 g/m³ en hidrocarburos.
5. Procedimiento para la obtención de anhídrido ftálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 13 páginas escritas a máquina por una sola cara.

15 OCT 1976

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MOONEY
Firmador: L. Geste Fernández

