

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO | 102021000021746 |
| Data Deposito | 11/08/2021 |
| Data Pubblicazione | 11/02/2023 |

Classifiche IPC

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| B | 01 | J | 23 | 644 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| B | 01 | J | 23 | 72 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| B | 01 | J | 23 | 28 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| B | 01 | J | 23 | 22 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| B | 01 | J | 37 | 02 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 07 | C | 51 | 265 |

Titolo

Letto catalitico multistrato per la produzione di anidride ftalica.

"Letto catalitico multistrato per la produzione di anidride ftalica".

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un letto catalitico multistrato per l'ossidazione, in fase gassosa, di o-xilene, naftalene, o una loro miscela ad anidride ftalica. Il letto catalitico è caratterizzato da un'incrementata resa in anidride ftalica e da un ridotto decadimento delle prestazioni catalitiche all'aumentare del tempo di vita. L'invenzione si riferisce inoltre ad un processo per la produzione di anidride ftalica che fa uso del suddetto letto catalitico.

L'anidride ftalica è un importante prodotto chimico utile per la produzione di plastificanti, resine alchidiche, resine poliestere insature ed altri prodotti commerciali. Si stima che la produzione di anidride ftalica si attesti a 5000 kton/anno, di cui circa l'85% viene prodotta industrialmente tramite ossidazione selettiva di o-xilene.

Ai fini della produzione commerciale, l'ossidazione è condotta in reattori multitubolari a letto fisso, alimentati con una miscela

dell'idrocarburo di partenza (o-xilene e/o naftalene) e di un gas contenente ossigeno, usualmente aria. I reattori di ultima generazione sono progettati per avere fino ad un numero massimo di 30000 tubi, per garantire una produttività fino a 110 ktons/anno di anidride ftalica. La rimozione del calore generato dalla reazione di ossidazione, che è esotermica, così come il controllo delle temperature di reazione ed il grado di completamento della stessa, sono garantiti da opportuni mezzi di raffreddamento, solitamente sali fusi, che circolano in una camicia attorno ai tubi del reattore.

Il catalizzatore che viene caricato all'interno dei tubi è solitamente supportato, ovvero in cui il materiale cataliticamente attivo è depositato su un supporto inerte, ad esempio ceramico, che ha forma di anelli o in alternativa granuli (di forma sferica o irregolare), pellet o cilindri. Il materiale cataliticamente attivo impiegato nella produzione di anidride ftalica è generalmente una miscela di V_2O_5 (ossido di vanadio) e TiO_2 (ossido di titanio o titania), da cui il nome di catalizzatore di ossidi misti di

vanadio e titanio o "VTiO". Tale miscela viene addizionata con vari componenti ulteriori, cosiddetti dopanti, con funzione di promotori di attività e/o selettività. Dopanti comunemente utilizzati contengono elementi quali ad esempio cesio, antimonio, potassio, fosforo o loro miscele.

Nelle configurazioni attuali, il letto catalitico non è più costituito da un unico catalizzatore VTiO. L'attuale generazione di sistemi catalitici per l'ossidazione selettiva in fase gassosa di o-xilene e/o naftalene ad anidride ftalica utilizza infatti letti catalitici aventi almeno quattro strati successivi di catalizzatore VTiO, ciascuno strato avente diversa altezza e composizione del materiale cataliticamente attivo. Il motivo di tale scelta risiede nella complessità del meccanismo di reazione di trasformazione di o-xilene e naftalene ad anidride ftalica, in cui sono coinvolti un numero elevato di reazioni parassite dalle quali derivano sia sottoprodotti sovra-ossidati (anidride maleica e CO_x), sia sottoprodotti parzialmente ossidati (ftalide, aldeide o-toluica, acido o-toluico). Tali

sottoprodotti sono indesiderati, poiché riducono la resa in anidride ftalica e sono in alcuni casi difficili da rimuovere. È per questo motivo che a livello industriale si sono adottate configurazioni multistrato del letto catalitico, utilizzando strati di diversa altezza e variando la composizione del materiale cataliticamente attivo con l'aggiunta di promotori diversi, al fine di aumentare l'attività catalitica, conseguendo così una conversione dell'idrocarburo di partenza che sia la più elevata possibile, e di mantenere un'elevata selettività per l'anidride ftalica, in tal modo minimizzando la formazione dei sottoprodotti indesiderati.

Ad inizio vita, l'attuale generazione di sistemi catalitici è in grado di produrre 114,6 kg di anidride ftalica per 100 kg di idrocarburi di partenza alimentati in impianto. Il tempo di vita (o tempo di marcia) dei catalizzatori all'interno del reattore è solitamente di 48-54 mesi, durante i quali il decadimento delle prestazioni catalitiche si traduce in una perdita della resa peso in anidride ftalica dell'1% ogni 12 mesi.

Alla luce di quanto sopra, vi è la necessità

di migliorare il processo di produzione dell'anidride ftalica da o-xilene e/o naftalene, incrementando la resa in anidride ftalica ed al contempo minimizzando il decadimento delle prestazioni catalitiche all'aumentare del tempo di vita.

Nella letteratura scientifica, la reazione di ossidazione selettiva in fase gassosa di o-xilene e naftalene è stata studiata a partire dagli anni '80 e '90 del XX secolo. Gli studi si sono concentrati soprattutto sulla delucidazione della struttura della fase attiva del catalizzatore VTiO, costituita come si è detto dalla miscela di V_2O_5 e TiO_2 , e sul meccanismo di ossidazione attraverso il quale avviene la trasformazione di o-xilene e/o naftalene ad anidride ftalica [Saleh R., Wachs I., Chan S. et al., *J. Catal.*, 1986, 98, 102-114], ma anche sul ruolo dei promotori (ad esempio Na, K, Rb, Cs, Sb, Sn, Nb, P e Si), aggiunti in piccole quantità al fine di aumentare la selettività verso la formazione di anidride ftalica e, allo stesso tempo, limitare la presenza di sottoprodotti di reazione e minimizzare la combustione totale a produrre CO e CO₂ [Annibali

S., Cavani F., Guerrini A., Panzacchi B., Trifirò F., Fumagalli C., Leanza R., Mazzoni G., *Catal. Today*, 2003, 78, 117].

Anche nella letteratura brevettuale viene data particolare importanza al ruolo dei promotori per massimizzare le prestazioni catalitiche. A fronte del cambiamento della composizione della corrente di reazione in funzione del grado di avanzamento della stessa, si rende infatti necessario adattare le proprietà chimico-fisiche della fase attiva (sia in termini di percentuale di fase attiva, sia di contenuto di promotori) per ottenere le migliori prestazioni catalitiche. In tal senso, si citano a titolo di esempio i documenti anteriori US 6774246, EP 1063222 e WO 2005/011862, nei quali il contenuto di V_2O_5 diminuisce passando dagli strati superiori verso quelli inferiori per limitare i problemi di esotermicità, il contenuto di cesio (promotore di selettività) diminuisce anch'esso passando agli strati più bassi, mentre l'antimonio (promotore di attività) aumenta negli strati più bassi del letto catalitico, ciò con l'obiettivo di conseguire una conversione dell'idrocarburo di partenza che sia

il più completa possibile.

Parallelamente all'ottimizzazione della composizione della fase attiva dei diversi strati costituenti il letto catalitico sono stati studiati nuovi promotori. Ad esempio, EP 2027102 descrive un letto catalitico a tre strati, il primo dei quali costituito da materiale inerte, il secondo da un catalizzatore bulk la cui fase attiva è costituita da $Ce_{0,02}Ag_{0,71}V_2O_x$ e lo strato inferiore è costituito da anelli ceramici rivestiti con fase attiva VTiO promossa con Cs, Sb e P. DE 102008044890 invece descrive un letto catalitico a quattro strati costituiti da anelli ceramici rivestiti dalla fase attiva VTiO per i quali sono studiati $BiVO_4$, $AgVO_3$, Ag_2WO_4 come promotori per il primo strato.

Ciononostante, esiste tuttora la necessità di catalizzatori per l'ossidazione di o-xilene e/o naftalene migliorati, che permettano di massimizzare le prestazioni catalitiche in termini di resa in anidride ftalica e mantengano tali prestazioni il più possibile inalterate, senza cioè degradarsi, nel corso del tempo di vita del letto catalitico.

Compito precipuo del presente trovato è dunque quello di fornire un sistema catalitico per l'ossidazione di o-xilene e/o naftalene ad anidride ftalica che ovvii agli svantaggi dei sistemi catalitici noti.

Nell'ambito di questo compito, uno scopo del trovato è quello di fornire un letto catalitico multistrato per produrre anidride ftalica che sia caratterizzato da un'incrementata resa in anidride ftalica e, al contempo, da una ridotta diminuzione delle prestazioni catalitiche all'aumentare del tempo di vita dei catalizzatori dei suoi strati.

Un altro scopo del trovato è quello di fornire un letto catalitico per l'ossidazione di o-xilene e/o naftalene ad anidride ftalica che possa essere utilizzato nei reattori esistenti senza la necessità di modificare tali reattori e/o di operare modifiche alle condizioni di reazione convenzionalmente utilizzate in ambito industriale per produrre anidride ftalica.

Infine, un altro scopo del trovato è quello di realizzare un processo per produrre anidride ftalica con elevata resa e selettività.

Questo compito, nonché questi ed altri scopi

che meglio appariranno in seguito, sono raggiunti da un letto catalitico per la produzione di anidride ftalica mediante ossidazione di un idrocarburo scelto dal gruppo costituito da o-xilene, naftalene e loro miscele, detto letto catalitico comprendente almeno quattro strati catalitici di catalizzatore di ossidi misti di vanadio e titanio (VTiO) disposti in serie rispetto al flusso di una miscela gassosa di alimentazione comprendente l'idrocarburo ed un gas contenente ossigeno, in maniera tale che la miscela gassosa di alimentazione fluisce in sequenza attraverso un primo strato, un secondo strato, un terzo strato ed un quarto strato dei quattro strati catalitici,

dove il primo strato ha una lunghezza da 20% a 30% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza da 35% a 50% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza da 5% a 15% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato ha una lunghezza da 20% a 30% della lunghezza totale del letto catalitico,

dove il catalizzatore VTiO di ciascuno dei

quattro strati catalitici comprende ossido di vanadio (V_2O_5), ossido di titanio (TiO_2) ed opzionalmente un primo promotore scelto tra ossido di cesio (Cs_2O), ossido di antimonio (Sb_2O_3), e loro miscele, e

dove il catalizzatore VTiO del primo strato ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprendono ulteriormente un secondo promotore, il secondo promotore del catalizzatore VTiO del primo strato essendo ossido di rame (CuO) in una quantità da 0,01% a 2% in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il secondo promotore del catalizzatore VTiO del secondo strato essendo ossido di molibdeno (MoO_3) in una quantità da 0,01% a 2% in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

Il compito e gli scopi di cui sopra sono inoltre raggiunti da un processo per produrre anidride ftalica mediante ossidazione di un idrocarburo scelto dal gruppo costituito da o-xilene, naftalene e loro miscele, comprendente il passaggio di alimentare una miscela gassosa comprendente l'idrocarburo ed un gas contenente

ossigeno in un reattore caricato con un letto catalitico secondo il trovato in una qualsiasi delle sue forme di realizzazione qui descritte.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi del trovato risulteranno maggiormente dalla seguente descrizione dettagliata e dagli uniti disegni, in cui:

la figura 1 è un grafico che illustra i risultati dello studio della cinetica di ossidazione dell'o-xilene condotto nell'esempio 1;

la figura 2 è un grafico che illustra la distribuzione dei prodotti della reazione di ossidazione durante lo studio della cinetica condotto nell'esempio 1.

A seguito delle ricerche condotte dagli inventori del presente trovato, è stato possibile individuare una combinazione di caratteristiche tecniche che fornisce prestazioni catalitiche migliorate rispetto all'attuale generazione di sistemi catalitici per la produzione di anidride ftalica e permette di raggiungere il compito e gli scopi prefissati.

In particolare, il presente trovato si riferisce ad un letto catalitico per la produzione

di anidride ftalica mediante ossidazione di un idrocarburo scelto dal gruppo costituito da o-xilene, naftalene e loro miscele, avente le tre caratteristiche discusse a seguire, grazie alle quali il letto catalitico ha, rispetto ai sistemi catalitici noti, una maggiore resa in anidride ftalica ed una ridotta diminuzione delle prestazioni catalitiche all'aumentare del tempo di vita.

In base alla prima di queste caratteristiche, il letto catalitico del trovato comprende almeno quattro strati catalitici di catalizzatore di ossidi misti di vanadio e titanio (VTiO) e tali strati sono disposti in serie rispetto al flusso di una miscela gassosa di alimentazione comprendente o-xilene e/o naftalene ed un gas contenente ossigeno (preferibilmente aria). Gli strati sono quindi disposti in maniera tale che la miscela gassosa di alimentazione fluisce in sequenza attraverso un primo strato, un secondo strato, un terzo strato ed un quarto strato dei quattro strati catalitici.

In altre parole, la disposizione in serie di cui sopra implica che la miscela gassosa di

alimentazione, una volta immessa nel reattore nel quale è caricato il letto catalitico, fluisce in sequenza (dall'ingresso del reattore) attraverso il primo strato catalitico, da questo primo strato nel secondo strato catalitico, dal secondo strato nel terzo strato catalitico, e quindi dal terzo strato nel quarto strato catalitico.

Come seconda caratteristica, nel letto catalitico secondo il trovato la lunghezza degli almeno quattro strati di catalizzatore VTiO è stata ottimizzata rispetto all'attuale generazione di letti catalitici. Nello specifico, secondo il presente trovato il primo strato ha una lunghezza da 20% a 27% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza da 37% a 43% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza da 8% a 14% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato ha una lunghezza da 16% a 35% della lunghezza totale del letto catalitico.

In una forma di realizzazione preferita, il primo strato ha una lunghezza da 22% a 24% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza da 40% a 42% della

lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza da 12% a 14% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato ha una lunghezza da 20% a 26% della lunghezza totale del letto catalitico.

In una forma di realizzazione più preferita, il primo strato ha una lunghezza pari a 23% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza pari a 41% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza pari a 13% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato ha una lunghezza pari a 23% della lunghezza totale del letto catalitico.

Sebbene il letto catalitico del presente trovato possa comprendere più dei suddetti quattro strati di catalizzatore VTiO, ad esempio cinque o più strati, in una sua forma di realizzazione il letto catalitico è invece costituito solo dai quattro strati catalitici, dove il primo strato costituisce il 20-27% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato costituisce il 37-43% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato costituisce l'8-14%

della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato costituisce il 16-35% della lunghezza totale del letto catalitico. In tale forma di realizzazione, preferibilmente il primo strato costituisce il 22-24% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato costituisce il 40-42% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato costituisce il 12-14% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato costituisce il 20-26% della lunghezza totale del letto catalitico, e più preferibilmente il primo strato costituisce il 23% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato costituisce il 41% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato costituisce il 13% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato costituisce il 23% della lunghezza totale del letto catalitico.

Come terza caratteristica, nel letto catalitico del presente trovato il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici comprende ossido di vanadio (V_2O_5), ossido di titanio (TiO_2) ed opzionalmente un primo promotore

scelto tra ossido di cesio (Cs_2O), ossido di antimonio (Sb_2O_3), e loro miscele, e - al fine di ottenere le prestazioni catalitiche desiderate - la composizione del catalizzatore di specifici strati del letto è stata modificata aggiungendo ben precisi promotori in quantità ben definite. In particolare, secondo il presente trovato il catalizzatore VTiO del primo strato ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprendono ulteriormente un secondo promotore, dove il secondo promotore del catalizzatore VTiO del primo strato è ossido di rame (CuO) in una quantità da 0,01% a 2%, preferibilmente da 0,05% a 1%, più preferibilmente 0,1%, in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il secondo promotore del catalizzatore VTiO del secondo strato è ossido di molibdeno (MoO_3) in una quantità da 0,01% a 2%, preferibilmente da 0,1% a 1%, più preferibilmente 0,5%, in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

Ciascuno dei catalizzatori VTiO degli strati del letto catalitico comprende ossido di vanadio nella sua forma convenzionale di pentossido di

vanadio (V_2O_5), preferibilmente in una quantità dal 2% al 15% in peso, più preferibilmente dal 5% al 10% in peso, rispetto al peso totale del catalizzatore. Nella preparazione dei catalizzatori VTiO, l'ossido di vanadio può essere aggiunto come tale o in alternativa sotto forma di un precursore, quale ad esempio metavanadato di ammonio, vanadio cloruro, vanadio ossicloruro, acetilacetato di vanadile, alcossidi di vanadio o altri composti commercialmente noti e utilizzati.

Come si è detto in precedenza, ciascuno dei catalizzatori VTiO degli strati del letto catalitico del trovato comprende inoltre ossido di titanio (TiO_2). Tale composto è presente in quantità preponderante nei catalizzatori VTiO, quindi in una quantità sufficiente a raggiungere il 100% del peso totale del catalizzatore. Nella preparazione dei catalizzatori, l'ossido di titanio è preferibilmente usato nella forma cristallina di anatasio, preferibilmente avente un'area superficiale da 10 a 30 m^2/g , più preferibilmente da 17 a 25 m^2/g .

Ciascuno dei catalizzatori VTiO degli strati

del letto catalitico può inoltre comprendere un primo promotore costituito da ossido di cesio (Cs_2O) e/o ossido di antimonio (Sb_2O_3).

Se presente, l'ossido di cesio è in una quantità massima di 2% in peso del peso totale del catalizzatore, preferibilmente in una quantità da 0,01% a 2%, più preferibilmente da 0,01% a 0,8%, in peso rispetto al peso totale del catalizzatore. Nella preparazione dei catalizzatori, l'ossido di cesio può essere aggiunto come tale o come suo precursore, quali ad esempio solfato di cesio, nitrato di cesio, cloruro di cesio, o altri sali o composti commerciali di cesio.

A sua volta, se presente, l'ossido di antimonio è in una quantità massima di 5% in peso del peso totale del catalizzatore, preferibilmente in una quantità da 0,5% a 5%, più preferibilmente da 0,5% a 3%, in peso rispetto al peso totale del catalizzatore. Nella preparazione dei catalizzatori, l'ossido di antimonio può essere aggiunto come tale o come suo precursore, ad esempio cloruro di antimonio, trisulfide di antimonio (Sb_2S_3), solfato di antimonio, o altri sali o composti commerciali di antimonio.

Indipendentemente l'uno dall'altro, i catalizzatori VTiO degli strati del letto catalitico del trovato possono comprendere, oltre agli ingredienti sopra indicati, anche uno o più ulteriori promotori scelti nel gruppo costituito da litio, potassio, rubidio, alluminio, zirconio, ferro, nichel, cobalto, manganese, argento, cromo, tungsteno, iridio, tantalio, niobio, arsenico, cerio, e fosforo. Quando utilizzati, la quantità di questi ulteriori promotori non supera il 5% in peso del peso totale del catalizzatore.

In una forma di realizzazione preferita, il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici comprende rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO:

- V_2O_5 da 2% a 15% in peso;
- Cs_2O fino a 2% in peso;
- Sb_2O_3 fino a 5% in peso; e
- TiO_2 quanto basta al 100% del peso totale del catalizzatore VTiO,

dove - in accordo a quanto spiegato precedentemente - il catalizzatore VTiO del primo strato comprende come secondo promotore CuO da 0,01% a 2%, preferibilmente 0,1%, in peso rispetto

al peso totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprende come secondo promotore MoO_3 da 0,01% a 2%, preferibilmente 0,5%, in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

In tale forma di realizzazione preferita, il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici può comprendere da 0,01% a 2%, preferibilmente da 0,01% a 0,8%, in peso di Cs_2O , e da 0,5% a 5%, preferibilmente da 0,5% a 3% in peso di Sb_2O_3 , ciascuno rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO.

In una forma di realizzazione più preferita, il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici comprende rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO:

- V_2O_5 da 5% a 10% in peso;
- Cs_2O da 0,01% a 0,8% in peso;
- Sb_2O_3 da 0,5% a 3% in peso; e
- TiO_2 quanto basta al 100% del peso totale del catalizzatore VTiO,

dove il catalizzatore VTiO del primo strato comprende 0,1% in peso di CuO rispetto al peso

totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprende 0,5% in peso di MoO₃ rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

Per applicazioni commerciali, il catalizzatore VTiO di ciascuno strato del letto catalitico è vantaggiosamente dotato di supporto, cioè il catalizzatore è applicato, ad esempio come rivestimento, su un supporto inerte.

Si può usare come supporto qualunque materiale avente sufficiente inerzia chimica e stabilità. In particolare, si può utilizzare un materiale di supporto scelto nel gruppo costituito da corindone, steatite, allumina, carburo di silicio, silice, ossido di magnesio, silicato di alluminio, e loro miscele. Preferibilmente il supporto inerte è in forma di particelle, in particolare granuli (sferici o irregolari), pellet, cilindri o anelli. Il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici può essere applicato su un supporto inerte in una quantità da 2% a 15% in peso, preferibilmente da 3% a 12% in peso, più preferibilmente 8% in peso, riferito al peso totale del catalizzatore VTiO e

del supporto (cioè il peso finale del catalizzatore supportato).

Il catalizzatore VTiO di ciascuno strato del letto catalitico può essere preparato tramite procedimenti noti, ad esempio secondo il seguente procedimento generale:

1) Si prepara una miscela degli ingredienti attivi del catalizzatore (ossido di vanadio, ossido di titanio e, se previsti, ossido di cesio, ossido di antimonio, ossido di rame, ossido di molibdeno), o di loro precursori in grado di essere convertiti mediante trattamento termico nei suddetti ingredienti, dissolvendo, disperdendo o sospendendo tali ingredienti o precursori in un solvente acquoso o organico, in cui gli ingredienti o precursori sono solubili o dispersibili.

2) Nel caso in cui si prepari un catalizzatore su supporto, la soluzione o sospensione (*slurry*) ottenuta come sopra è applicata sul supporto inerte, ad esempio sotto forma di rivestimento a strato sottile, e asciugata. L'applicazione sul supporto può essere realizzata spruzzando la soluzione o *slurry*

contenente gli ingredienti o i loro precursori sul supporto. L'operazione può essere condotta in un tamburo riscaldato, mantenuto ad una temperatura adatta per l'evaporazione del solvente, ad esempio nell'intervallo di 50-250 °C.

Nel caso in cui si voglia invece preparare un catalizzatore non supportato, il solvente contenuto nella soluzione o *slurry* può essere semplicemente lasciato evaporare ed il residuo solido risultante viene lasciato ad asciugare e/o sminuzzato, se necessario.

3) Il prodotto supportato o non supportato come sopra ottenuto viene poi sottoposto a trattamento termico di attivazione per ottenere il catalizzatore. Tale trattamento termico può essere realizzato nello stesso tamburo riscaldato di cui sopra, o in un forno separato, o direttamente nel reattore usato per produrre l'anidride ftalica. Il trattamento termico è condotto secondo modalità note al tecnico del ramo, in aria o in un'altra atmosfera (non-riducente) adatta, ad una temperatura che varia tipicamente da 150 a 450 °C. A titolo di esempio, il trattamento termico può essere condotto in aria e comprendere i seguenti

passaggi:

- 1) riscaldamento da temperatura ambiente a 170°C con rampa 10°C/min;
- 2) riscaldamento da 170°C a 410°C con rampa 8°C/min
- 3) isoterma a 410°C per 48h;
- 4) raffreddamento a 380°C.

In accordo alla presente invenzione, il letto catalitico secondo qualsiasi delle sue forme di realizzazione sopra descritte è utilizzato per la produzione di anidride ftalica mediante ossidazione di un idrocarburo scelto tra o-xilene, naftalene e miscele dei due, preferibilmente o-xilene.

La reazione di ossidazione è tipicamente condotta in reattori multitubolari a letto fisso. I catalizzatori VTiO da cui sono costituiti gli strati del letto catalitico sono caricati nei tubi del reattore e si fa passare sul letto una miscela gassosa dell'idrocarburo (o-xilene e/o naftalene) con aria (o ossigeno o altro gas contenente ossigeno).

La concentrazione iniziale di idrocarburo nella miscela gassosa (cioè la concentrazione

all'ingresso nel reattore) è preferibilmente nell'intervallo 1,0-1,8 mol%.

Preferibilmente, la reazione di ossidazione è condotta ad una temperatura da 350 a 450 °C. La pressione di ingresso nel reattore è preferibilmente da 100 kPa a 200 kPa.

Il trovato verrà ora descritto con riferimento ai seguenti esempi non limitativi.

ESEMPIO 1 - STUDIO DELLA CINETICA DI REAZIONE

È stato condotto uno studio della cinetica della reazione di ossidazione per la sintesi di anidride ftalica, con l'obiettivo di indagare la composizione dei prodotti di reazione a diverse profondità del letto catalitico e quindi a diversi tempi di contatto.

Lo studio è stato condotto su impianto pilota, caricando all'interno del tubo di reazione un catalizzatore VTiO dell'attuale generazione, commercializzato con il nome "Polycat PA PO" (Polynt S.p.A.; Scanzorosciate, Italia), in modo da ottenere un letto catalitico a quattro strati la cui altezza relativa è riportata in Tabella 1. La fase attiva del catalizzatore di ciascuno strato è costituita dagli stessi ossidi (V_2O_5 , TiO_2 ,

Cs₂O e Sb₂O₃), ma in percentuali diverse a seconda dello strato.

Tabella 1

| Strato | Altezza | Peso |
|---------------|----------------|-------------|
| 1 | 41% (124 cm) | 574 g |
| 2 | 13% (40 cm) | 182 g |
| 3 | 23% (68 cm) | 322 g |
| 4 | 23% (68 cm) | 322 g |
| <i>Totale</i> | 100% (300 cm) | 1400 g |

La disposizione degli strati catalitici è tale che la miscela gassosa di alimentazione contenente o-xilene come idrocarburo di partenza, una volta immessa nel tubo catalitico, fluiva attraverso gli strati nell'ordine 1 → 2 → 3 → 4.

Più in dettaglio, lo studio è stato eseguito ponendo una guaina metallica all'interno del tubo di reazione a diverse profondità nel letto catalitico, in questo modo ad ogni profondità coincide un test catalitico dedicato. Per ogni singolo test catalitico è stato previsto un periodo di rampa (*ramp-up*) e di ottimizzazione dei parametri operativi, necessario per raggiungere le condizioni standard nelle quali viene fatto

solitamente operare il catalizzatore e per ottenere in uscita dal letto catalitico una corrente gassosa con composizione omogenea e stabile. Raggiunte le condizioni ottimali e stabilizzata la reazione, una valvola posta sulla parte finale della guaina è stata aperta in modo da consentire il campionamento dei gas.

La composizione dei prodotti di reazione prelevati a diverse profondità del letto catalitico, e quindi a diversi tempi di contatto, è stata analizzata con un gascromatografo. In particolare, nel caso di gas incondensabili questi sono stati inviati direttamente al gascromatografo ed analizzati, diversamente i gas sono stati prima condensati in acetone alla temperatura di -78°C e quindi analizzati con il gascromatografo.

I risultati, riportati in forma grafica nelle figure 1 e 2, sono generalmente in accordo con quanto riportato nella letteratura scientifica. Nello specifico, all'aumentare della profondità del letto catalitico la conversione dell'o-xilene aumenta progressivamente fino a mostrare valori superiori al 99,9 mol% in uscita dal letto. Nonostante la conversione finale sia prossima alla

totalità, si osserva che nella corrente gassosa prelevata dopo aver attraversato il 40% circa del letto catalitico la conversione dell'idrocarburo di partenza è già superiore al 70 mol%.

Per quanto concerne la distribuzione dei prodotti di reazione, si conferma il carattere di prodotto primario di ossidazione selettiva dell'aldeide o-toluica, la cui selettività a bassi tempi di contatto è la più elevata, maggiore del 40 mol%, per poi diminuire drasticamente all'aumentare del grado di conversione. L'acido o-toluico, ottenuto per ossidazione selettiva consecutiva dell'aldeide o-toluica, mostra un andamento del tutto analogo, caratterizzato però da valori assoluti più bassi. Questo è imputabile all'elevata velocità della reazione di ossidazione selettiva che trasforma lo stesso acido o-toluico in anidride ftalica. Infine, viene considerata tra i prodotti primari della reazione anche la ftalide, ottenuta in quantità prossime al 10 mol% a bassi tempi di contatto e poi progressivamente ossidata ad anidride ftalica all'aumentare del grado di conversione.

In accordo con quanto osservato per i

principali intermedi della reazione di ossidazione selettiva, l'anidride ftalica mostra invece una selettività che aumenta all'aumentare del tempo di contatto. Gli intermedi vengono infatti progressivamente convertiti fino ad essere trasformati nel prodotto di interesse.

I due principali sottoprodotti di sovra-ossidazione, l'anidride maleica e gli ossidi di carbonio (CO_x), mostrano una bassa selettività per bassi tempi di contatto. La selettività per tali sottoprodotti tende poi ad aumentare, stabilizzandosi una volta superato il primo 40% del letto catalitico.

Analogamente a quanto osservato e descritto in precedenza per la conversione dell'idrocarburo di partenza, anche la distribuzione relativa degli intermedi di reazione, dell'anidride ftalica e dei prodotti di sovra ossidazione mostra il massimo cambiamento dopo aver attraversato all'incirca il primo 40% del letto catalitico.

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti dallo studio della cinetica, gli inventori del presente trovato hanno concluso che il primo strato del letto catalitico, quello in

ingresso al tubo di reazione ed avente una lunghezza pari al 40% circa del totale, corrisponde alla porzione di letto attraverso la quale la corrente alimentata in ingresso subisce la maggior variazione di composizione. Per questo motivo, al fine di ottimizzare la composizione del letto catalitico, gli inventori hanno studiato l'effetto dell'aggiunta di specifici promotori alla composizione del catalizzatore VTiO di questo strato, mantenendo invece inalterati tutti gli altri parametri.

ESEMPIO 2 - PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI

È stata preparata una serie di catalizzatori VTiO aventi le composizioni riportate nella Tabella 2 al fine di studiare l'effetto dell'aggiunta di uno specifico promotore scelto tra ossido di rame (CuO) e ossido di molibdeno (MoO₃) alla composizione del catalizzatore VTiO dell'attuale generazione commerciale. A tale scopo, tutti i seguenti catalizzatori sono stati preparati seguendo la medesima procedura riportata di seguito.

La sintesi di ciascun catalizzatore ha previsto i passaggi di (i) macinazione ad umido,

(ii) aggiunta di un legante organico ed omogeneizzazione dello *slurry*, e (iii) deposizione su supporto inerte.

Per il passaggio di macinazione ad umido, gli ossidi ed i precursori dei metalli sono stati caricati nelle quantità predefinite in un mulino. Ad esempio, per la preparazione del primo strato del catalizzatore di riferimento, sono stati pesati 137,37 g di TiO_2 , 9,46 g di V_2O_5 , 1,25 g di Cs_2SO_4 e 4,20 g di Sb_2O_3 . Per i catalizzatori contenenti anche CuO e MoO_3 , l'aggiunta del promotore è stata sempre effettuata in fase di macinazione. Dopodiché sono stati aggiunti all'interno della camera del mulino 450 g di acqua demineralizzata ed il processo di macinazione è stato avviato e mantenuto per un tempo totale di 16 ore a temperatura ambiente. Al termine del tempo di macinazione, lo *slurry* costituito da acqua e ossidi è stato recuperato utilizzando 200 g aggiuntivi di acqua necessari a lavare le pareti interne del mulino, e raccolto in un becher.

Nel passaggio successivo, sono stati aggiunti 60 g di legante organico VINAVIL® EVA 4612 (VINAVIL S.p.A.; Milano, Italia) allo *slurry*, per poi

effettuare l'omogeneizzazione finale della sospensione tramite agitazione magnetica a temperatura ambiente, per un tempo totale di 30 minuti.

Nel terzo passaggio, lo *slurry* contenente i componenti della fase attiva del catalizzatore è stato applicato su un supporto inerte costituito da anelli ceramici di steatite. Questa operazione è stata condotta spruzzando lo *slurry* sul supporto tramite un ugello all'interno di un forno riscaldato rotante, in modo da ottenere un rivestimento uniforme su tutta la superficie degli anelli del supporto. Durante questa operazione, lo *slurry* composto da acqua, legante organico e miscela di ossidi è stato mantenuto alla temperatura di 50°C. All'interno del forno sono stati caricati 1600 g di anelli ceramici (materiale steatite - dimensioni: diametro esterno 7 mm, altezza 7 mm, spessore 1,5 mm) e riscaldati fino alla temperatura di 70°C. Una volta che le temperature, sia dello *slurry* che degli anelli all'interno del forno rotante, si sono omogeneizzate, lo *slurry* è stato alimentato

all'ugello, rivestendo gli anelli ceramici con una quantità di fase attiva pari all'8% in peso rispetto al peso totale del materiale catalitico costituito dal catalizzatore e dal supporto. Per questa operazione l'ugello è stato alimentato con aria compressa a 200 kPa e portata di 750 ml/min.

Al termine della fase di rivestimento, la temperatura del forno è stata innalzata fino a 100°C, in modo da garantire l'essiccamento degli anelli. Il catalizzatore supportato così ottenuto è pronto per il caricamento nel reattore pilota.

Seguendo la procedura di sintesi appena descritta sono stati preparati i catalizzatori elencati in Tabella 2.

Tabella 2

| Cat. | Composizione della fase attiva (wt%) | | | | | | |
|------|--------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------|
| | TiO ₂ | SSA TiO ₂ [m ² /g] | V ₂ O ₅ | Cs ₂ O | Sb ₂ O ₃ | MoO ₃ | CuO |
| 1 | 90,37 | 25 | 6,23 | 0,64 | 2,76 | - | - |
| 2 | 91,36 | 17 | 5,59 | 0,28 | 2,77 | - | - |
| 3 | 90,78 | 17 | 6,16 | 0,14 | 2,92 | - | - |
| 4 | 89,92 | 17 | 9,57 | 0,01 | 0,5 | - | - |
| 5 | 93,13 | 25 | 6,23 | 0,64 | - | - | - |
| 6 | 92,77 | 25 | 6,23 | - | - | - | 1,00 |

| | | | | | | | |
|----|-------|----|------|------|------|------|------|
| 7 | 93,03 | 25 | 6,23 | 0,64 | - | - | 0,10 |
| 8 | 90,27 | 25 | 6,23 | 0,64 | 2,76 | - | 0,10 |
| 9 | 90,17 | 25 | 6,23 | 0,64 | 2,76 | - | 0,20 |
| 10 | 90,32 | 25 | 6,23 | 0,64 | 2,76 | - | 0,05 |
| 11 | 92,77 | 25 | 6,23 | - | - | 1,00 | - |
| 12 | 93,03 | 25 | 6,23 | 0,64 | - | 0,10 | - |
| 13 | 92,88 | 25 | 6,23 | 0,64 | - | 0,25 | - |
| 14 | 90,12 | 25 | 6,23 | 0,64 | 2,76 | 0,25 | - |
| 15 | 89,87 | 25 | 6,23 | 0,64 | 2,76 | 0,50 | - |

SSA = Specific Surface Area (area superficiale)

ESEMPIO 3 - TEST CATALITICI (1^a PARTE)

È stata condotta una serie di test delle prestazioni catalitiche su un impianto pilota monotubo, caricando una quantità totale di materiale catalitico pari a 1400 grammi ed una lunghezza del letto di 300 cm. La distribuzione dei quattro strati del letto catalitico in termini di lunghezza e peso è identica a quella indicata in Tabella 1 e corrisponde alla configurazione dell'attuale generazione di letti catalitici per la produzione industriale di anidride ftalica da o-xilene.

Il materiale catalitico caricato in reattore

è stato calcinato (attivazione) *in situ* per rimuovere il legante organico utilizzato nella sintesi e per stabilizzare gli ossidi della fase attiva. L'attivazione è stata condotta in aria (portata 700 Nl/h) mediante le seguenti fasi:

- 1) riscaldamento da temperatura ambiente a 170°C con rampa 10°C/min;
- 2) riscaldamento da 170°C a 410°C con rampa 8°C/min;
- 3) isoterma a 410°C per 48h;
- 4) raffreddamento a 380°C.

Terminata la calcinazione, il reattore è stato portato in condizioni di marcia stabili, alle quali vengono valutate le prestazioni catalitiche, seguendo un'opportuna procedura di *ramp-up*, nella quale la quantità di o-xilene alimentata viene aumentata progressivamente ed in parallelo vengono ottimizzati i parametri operativi (portata di aria e temperatura del bagno di sali fusi). In Tabella 3 sono riassunte le condizioni operative nelle quali sono stati condotti tutti i test catalitici che verranno discussi a seguire.

Tabella 3

| Parametro operativo | Unità | Valore tipico |
|---------------------------------|-------------------|---------------|
| Lunghezza letto catalitico | cm | 300 |
| Peso catalizzatori | g | 1400 |
| Flusso d'aria | Nl/h | 4000 |
| Alimentazione o-xilene | g/h | 320 |
| Concentrazione o-xilene | g/Nm ³ | 80 |
| Temperatura bagno di sali (TBS) | °C | 350-360 |

In Tabella 4 sono elencati i test effettuati sull'impianto pilota con la relativa composizione del letto catalitico caricato (come combinazione dei catalizzatori elencati in Tabella 2) al fine di studiare l'effetto dell'aggiunta di CuO o MoO₃. Sempre in Tabella 4, sono riportate le prestazioni catalitiche ottenute in condizioni stabili, nello specifico si fa riferimento alla temperatura ottimale del bagno sali ("TBS"), alla resa peso in anidride ftalica ("Resa AF"), all'o-xilene non convertito in uscita dal reattore ("OX uscita") ed alla quantità di ftalide ("PHD") presente nell'anidride ftalica grezza.

Tabella 4

| Test | Configurazione letto | | | | Prestazione catalitica | | | |
|------|----------------------|-------|-------|-------|------------------------|---------------|---------------------------------|-----------|
| | Strati catalitici | | | | TBS (°C) | Resa AF (wt%) | OX uscita (mg/Nm ³) | PHD (wt%) |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| A | Cat 1 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 353 | 114,6 | 20 | 0,02 |
| B | Cat 5 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 380 | 111,3 | 5 | 0,01 |
| C | Cat 6 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 342 | 102,7 | 1 | 0,01 |
| D | Cat 7 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 356 | 112,4 | 60 | 0,01 |
| E | Cat 8 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 350 | 115,1 | 400 | 0,2 |
| F | Cat 9 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 350 | 114,5 | 50 | 0,02 |
| G | Cat 10 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 357 | 113,7 | 10 | 0,01 |
| H | Cat 11 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 347 | 104,3 | 1 | 0,01 |
| I | Cat 12 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 380 | 110,5 | 10 | 0,01 |

| | | | | | | | | |
|---|-----------|----------|----------|----------|-----|-------|----|------|
| L | Cat 13 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 360 | 112,7 | 10 | 0,01 |
| M | Cat 14 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 348 | 114,7 | 60 | 0,03 |
| N | Cat 15 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 350 | 115,8 | 30 | 0,01 |

Test di riferimento: il test catalitico A viene utilizzato come riferimento per il confronto con tutti gli altri test, in quanto si tratta della prova effettuata con l'attuale generazione industriale di letto catalitico per la produzione di anidride ftalica. Nello specifico, nel reattore pilota usato in questo esempio il letto di riferimento ha mostrato una resa in anidride ftalica pari a 114,6 wt% e valori di o-xilene non convertito e contenuto di ftalide nell'anidride ftalica grezza rispettivamente di 20 mg/Nm³ e 0,02 wt%. Durante la marcia, il punto caldo della reazione è stato identificato nel primo strato, posizione ritenuta ottimale.

Promotore CuO: i test catalitici da C a G, insieme ai test A e B, hanno permesso di valutare l'effetto dell'aggiunta di CuO come promotore del catalizzatore VTiO del primo strato del letto.

Innanzitutto, il promotore CuO ha aumentato l'attività catalitica della fase VTiO (vedasi test B, C e D), sia in assenza di entrambi i promotori della configurazione standard (cesio e antimonio), sia in presenza del cesio, il quale è notoriamente un elemento che inibisce l'attività catalitica in quanto promuove la selettività. Nello specifico, dai test B, C, D si è visto che l'aggiunta di una certa quantità di CuO ha permesso di stabilizzare il punto caldo della reazione nel primo strato del letto, contrastando l'effetto inibitore del cesio.

Inoltre, l'effetto della stessa quantità di CuO aggiunto in presenza di entrambi i promotori cesio e antimonio, ha permesso di incrementare la selettività dell'intero letto catalitico. Infatti, il test E, caricato con il catalizzatore 8 come primo strato del letto, ha ottenuto una resa in anidride ftalica maggiore di quella del test di riferimento (115,1 contro 114,6), nonostante una condizione sperimentale di minore conversione indicata dalla maggior quantità di o-xilene non convertito monitorata in uscita dal reattore.

Un'ulteriore indicazione della maggiore selettività dell'intero letto catalitico del test

E proviene dall'analisi della distribuzione dei prodotti di reazione in uscita dal reattore, i cui valori sono mostrati nella Tabella 5. Dal confronto con il test di riferimento A, si nota che nel test E è stata rilevata una maggior quantità di o-xilene non convertito insieme a maggiori quantità di ftalide ed aldeide o-toluica (cioè i due principali intermedi del percorso di ossidazione selettivo).

Tabella 5

| Test | Prodotti in uscita dal reattore (wt%) | | | | | | | | |
|------|---------------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| | AcA | AM | AC | AcB | AF | PHD | OX | AcoT | AoT |
| A | 0,29 | 3,35 | 0,29 | 0,65 | 95,31 | 0,06 | 0,02 | 0,01 | 0,02 |
| E | 0,35 | 3,25 | 0,31 | 0,49 | 95,17 | 0,22 | 0,11 | 0,01 | 0,09 |
| N | 0,38 | 3,41 | 0,26 | 0,56 | 95,28 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,03 |

(AcA = acido acetico; AM = anidride maleica; AC = anidride citraconica; AcB = acido benzoico; AF = anidride ftalica; PHD = ftalide; OX = o-xilene; AcoT = acido o-toluico; AoT = aldeide o-toluica).

Promotore MoO₃: i test catalitici da H a N, insieme ai test A e B, hanno permesso di valutare l'effetto dell'aggiunta di MoO₃ come promotore del catalizzatore VTiO del primo strato del letto.

Anche il MoO_3 ha aumentato l'attività catalitica della fase VTiO (vedasi test H, I e L), sia in assenza di entrambi i promotori della configurazione standard (cesio e antimonio), sia in presenza del cesio, che si è già ricordato essere un inibitore dell'attività in quanto promuove la selettività. Nello specifico, dai test H, I, L si è visto che l'aggiunta di una certa quantità di MoO_3 ha permesso di stabilizzare il punto caldo della reazione nel primo strato del letto, contrastando l'effetto inibitore del cesio.

Inoltre, l'aggiunta di MoO_3 ha incrementato anche la selettività, come messo in luce dai test M e N. Infatti, nel test M l'aggiunta del molibdeno nel primo strato ha portato ad una resa in anidride ftalica maggiore di quella del test di riferimento A (115,8 contro 114,6), senza alcuna variazione sostanziale dell'o-xilene non convertito, della quantità di ftalide nel prodotto grezzo e nella distribuzione dei prodotti di reazione (Tabella 5).

Gli inventori del trovato hanno quindi concluso che:

- l'aggiunta di CuO nel primo strato porta ad

ottenere un letto catalitico con una maggiore selettività rispetto allo standard, grazie all'incremento, seppur limitato, della resa in anidride ftalica associato alla maggior quantità di intermedi di reazione generati ed alla minor conversione; e

- l'aggiunta di MoO_3 ha un effetto sia di promotore di attività che di selettività del letto catalitico.

ESEMPIO 4 - TEST CATALITICI (2^a PARTE)

Alla luce dei risultati di cui sopra, gli inventori del trovato hanno deciso di sfruttare la caratteristica dello strato contenente CuO per generare un'elevata quantità di intermedi di reazione che potessero poi esser convertiti selettivamente ad anidride ftalica attraverso uno strato contenente MoO_3 e limitare nel complesso la formazione di prodotti di sovra-ossidazione quali CO_x ed anidride maleica, in modo da incrementare le prestazioni catalitiche del processo grazie ad un possibile effetto sinergico dell'uso di entrambi i promotori CuO e MoO_3 nel letto catalitico.

Sono stati condotti pertanto ulteriori test in impianto pilota nei quali è stata variata sia

la lunghezza degli strati del letto catalitico, sia la composizione dei catalizzatori.

Nella Tabella 6 è riassunta la configurazione degli strati (lunghezza e quantità di catalizzatore caricato) utilizzata per questi ulteriori test catalitici, ponendola a confronto con la configurazione dello standard di riferimento usata nei precedenti test A-N.

Tabella 6

| Strato | Config. standard (test A÷N) | | Config. invenzione (test O÷Q) | |
|---------------|--------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| | Lunghezza (cm) | Peso (g) | Lunghezza (cm) | Peso (g) |
| 1 | 124 (41%) | 574 | 68 (23%) | 322 |
| 2 | 40 (13%) | 182 | 124 (41%) | 574 |
| 3 | 68 (23%) | 322 | 40 (13%) | 182 |
| 4 | 68 (23%) | 322 | 68 (23%) | 322 |
| <i>Totale</i> | 300 | 1400 | 300 | 1400 |

Nella Tabella 7 è invece riportata la configurazione, in termini di composizione dei catalizzatori, degli strati che sono stati caricati in impianto pilota ed i relativi risultati ottenuti.

Tabella 7

| Test | Configurazione letto | | | | Prestazione catalitica | | | |
|------|----------------------|-----------|----------|----------|------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------|
| | Strati catalitici | | | | TBS (°C) | Resa AF (wt%) | OX uscita (mg/Nm ³) | PHD (wt%) |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
| A | Cat 1 | Cat 2 | Cat 3 | Cat 4 | 353 | 114,6 | 20 | 0,02 |
| O | Cat 8 | Cat 1 | Cat 2 | Cat 3 | 360 | 115,7 | 500 | 0,13 |
| P | Cat 8 | Cat 15 | Cat 2 | Cat 3 | 356 | 116,2 | 250 | 0,15 |
| Q | Cat 1 | Cat 1 | Cat 2 | Cat 3 | 373 | 113,8 | 57 | 0,06 |

È stato effettuato per primo il test Q, al fine di valutare il solo effetto della diversa ripartizione della lunghezza degli strati sulle prestazioni catalitiche. In questo test, il primo ed il secondo strato del letto sono costituiti dal catalizzatore 1 dell'Esempio 2 (cioè il catalizzatore preparato secondo la ricetta standard e contenente solo cesio e antimonio come promotori). Il confronto dei risultati ottenuti con il test di riferimento A mostra un

peggioramento delle prestazioni catalitiche nel test Q, evidenziando che, in presenza dei soli promotori standard cesio ed antimonio, la nuova configurazione degli strati del letto catalitico non apporta un miglioramento della resa in anidride ftalica.

Successivamente, nei test O e P si è valutato l'effetto dell'uso dei promotori CuO e/o MoO_3 contestualmente unitamente alla nuova ripartizione degli strati. I risultati di questi due test hanno mostrato che agendo contemporaneamente sulle proporzioni degli strati del letto e sulla composizione dei catalizzatori si ottiene una resa in anidride ftalica migliore rispetto al test di riferimento A.

Nel test O, l'aggiunta di CuO al catalizzatore del primo strato del letto ed il contemporaneo ri-proporzionamento della lunghezza degli strati ha infatti mostrato una resa in anidride ftalica superiore a quella del test di riferimento A (115,7 wt% contro 114,6 wt%). Tuttavia, parallelamente si è osservata anche una distribuzione di sottoprodotti fortemente spostata verso i principali intermedi del meccanismo,

(ftalide ed aldeide o-toluica), che non risulta compatibile con le esigenze di qualità del prodotto richieste industrialmente (Tabella 8).

Tabella 8

| Test | Prodotti in uscita dal reattore (wt%) | | | | | | | | |
|------|---------------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| | AcA | AM | AC | AcB | AF | PHD | OX | AcoT | AoT |
| A | 0,29 | 3,35 | 0,29 | 0,65 | 95,31 | 0,06 | 0,02 | 0,01 | 0,02 |
| O | 0,31 | 3,89 | 0,40 | 0,30 | 93,79 | 0,54 | 0,44 | 0,04 | 0,29 |
| P | 0,27 | 3,18 | 0,36 | 0,59 | 95,00 | 0,28 | 0,14 | 0,02 | 0,16 |

(AcA = acido acetico; AM = anidride maleica; AC = anidride citraconica; AcB = acido benzoico; AF = anidride ftalica; PHD = ftalide; OX = o-xilene; AcoT = acido o-toluico; AoT = aldeide o-toluica).

D'altro canto, nel test P l'aggiunta di CuO al catalizzatore del primo strato e l'aggiunta di MoO₃ al catalizzatore del secondo strato con il contemporaneo ri-proporzionamento della lunghezza degli strati ha mostrato il miglioramento più marcato in termini di prestazioni catalitiche. Si è infatti rilevata una resa in anidride ftalica pari a 116,2 wt% contro 114,6 wt% del test di riferimento A. In aggiunta, la distribuzione dei prodotti di reazione, sebbene più ricca in

intermedi di reazione rispetto al test di riferimento A, è rimasta del tutto accettabile sotto il profilo delle esigenze di qualità del prodotto a livello industriale.

Questi test hanno quindi messo in luce la presenza di un effetto sinergico derivante dall'aggiunta di CuO e MoO₃ come promotori della fase attiva VTiO contemporaneamente ad un ri-proporzionamento degli strati catalitici (test P), grazie al quale è stato possibile massimizzare l'effetto e l'apporto benefico dei singoli promotori.

ESEMPIO 5 - TEST DI VITA

Alle luce delle prestazioni catalitiche superiori dimostrate dal letto catalitico del test P, gli inventori hanno prolungato tale test per valutare il comportamento di disattivazione dei catalizzatori dei vari strati all'aumentare del tempo di marcia, valutando in particolare se le prestazioni osservate al termine del *ramp-up* e dell'ottimizzazione delle condizioni di reazione venivano mantenute nel tempo e se la nuova configurazione presentasse un trend di disattivazione confrontabile a quello del letto

del test di riferimento A.

La Tabella 9 riassume il confronto del profilo di disattivazione osservato per il letto di riferimento del test A e per il letto secondo la presente invenzione del test P. Nello specifico, la disattivazione è espressa come media della resa in anidride ftalica ad intervalli regolari di 50 *run* giornaliere in impianto pilota. Il letto della presente invenzione, oltre alle migliori prestazioni in termini di resa in anidride ftalica osservate in precedenza, mostra anche un miglioramento radicale per quanto concerne la disattivazione, in quanto dalla Tabella 9 risulta evidente che la perdita di resa in anidride ftalica nel tempo a causa della diminuzione di attività e selettività dei catalizzatori è molto meno marcata rispetto al letto di riferimento del test A.

Tabella 9

| <i>Run</i> | Resa media in AF per 50 <i>run</i> (wt%) | |
|------------|--|-------|
| | A | P |
| 0-50 | 113,6 | 112,0 |
| 50-100 | 114,5 | 115,6 |

| | | |
|---------|-------|-------|
| 100-150 | 114,4 | 115,5 |
| 150-200 | 113,6 | 115,3 |
| 200-250 | 113,3 | 115,1 |
| 250-300 | 112,8 | 114,9 |
| 300-350 | 112,2 | 115,0 |
| 350-400 | 111,7 | 114,5 |
| 400-450 | 111,5 | 114,1 |
| 450-500 | 111,1 | 114,0 |

Si è in pratica constatato come il letto catalitico secondo il trovato assolva pienamente il compito prefissato, in quanto mette a disposizione un sistema catalitico per l'ossidazione di o-xilene e/o naftalene ad anidride ftalica che - rispetto ai sistemi catalitici dell'attuale generazione - è caratterizzato da un miglioramento delle prestazioni catalitiche in termini di aumento della resa del prodotto di interesse (anidride ftalica) e contemporaneamente da una ridotta diminuzione delle prestazioni catalitiche all'aumentare del tempo di vita.

Inoltre, si è osservato anche come il letto catalitico secondo il trovato assolva il compito

prefissato in quanto può essere usato nei reattori esistenti senza la necessità di modifiche sui reattori stessi e/o delle condizioni di reazione convenzionalmente utilizzate in ambito industriale per produrre anidride ftalica.

Infine, si è osservato anche come il letto catalitico del trovato assolva anche allo scopo di mettere a disposizione un processo per produrre anidride ftalica dotato di elevata resa e selettività.

RIVENDICAZIONI

1. Letto catalitico per la produzione di anidride ftalica mediante ossidazione di un idrocarburo scelto dal gruppo costituito da o-xilene, naftalene e loro miscele, detto letto catalitico comprendente almeno quattro strati catalitici di catalizzatore di ossidi misti di vanadio e titanio (VTiO) disposti in serie rispetto al flusso di una miscela gassosa di alimentazione comprendente l'idrocarburo ed un gas contenente ossigeno, in maniera tale che la miscela gassosa di alimentazione fluisce in sequenza attraverso un primo strato, un secondo strato, un terzo strato ed un quarto strato dei quattro strati catalitici,

dove il primo strato ha una lunghezza da 20% a 27% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza da 37% a 43% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza da 8% a 14% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato ha una lunghezza da 16% a 35% della lunghezza totale del letto catalitico,

dove il catalizzatore VTiO di ciascuno dei

quattro strati catalitici comprende ossido di vanadio (V_2O_5), ossido di titanio (TiO_2) ed opzionalmente un primo promotore scelto tra ossido di cesio (Cs_2O), ossido di antimonio (Sb_2O_3), e loro miscele, e

dove il catalizzatore VTiO del primo strato ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprendono ulteriormente un secondo promotore, il secondo promotore del catalizzatore VTiO del primo strato essendo ossido di rame (CuO) in una quantità da 0,01% a 2% in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il secondo promotore del catalizzatore VTiO del secondo strato essendo ossido di molibdeno (MoO_3) in una quantità da 0,01% a 2% in peso rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

2. Letto catalitico secondo la rivendicazione 1, dove il primo strato ha una lunghezza da 22% a 24% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza da 40% a 42% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza da 12% a 14% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il

quarto strato ha una lunghezza da 20% a 26% della lunghezza totale del letto catalitico, preferibilmente dove il primo strato ha una lunghezza pari a 23% della lunghezza totale del letto catalitico, il secondo strato ha una lunghezza pari a 41% della lunghezza totale del letto catalitico, il terzo strato ha una lunghezza pari a 13% della lunghezza totale del letto catalitico, ed il quarto strato ha una lunghezza pari a 23% della lunghezza totale del letto catalitico.

3. Letto catalitico secondo la rivendicazione 1 o 2, consistente di quattro strati catalitici di catalizzatore VTiO.

4. Letto catalitico secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove il catalizzatore VTiO del primo strato comprende 0,1% in peso di CuO rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprende 0,5% in peso di MoO₃ rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

5. Letto catalitico secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove il catalizzatore

VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici comprende rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO:

- V_2O_5 da 2% a 15% in peso;
- Cs_2O fino a 2% in peso;
- Sb_2O_3 fino a 5% in peso; e
- TiO_2 quanto basta al 100% del peso totale del catalizzatore VTiO.

6. Letto catalitico secondo la rivendicazione 5, dove il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici comprende da 0,01% a 2%, preferibilmente da 0,01% a 0,8%, in peso di Cs_2O , e da 0,5% a 5%, preferibilmente da 0,5% a 3%, in peso di Sb_2O_3 , ciascuno rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO.

7. Letto catalitico secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici comprende rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO:

- V_2O_5 da 5% a 10% in peso;
- Cs_2O da 0,01% a 0,8% in peso;
- Sb_2O_3 da 0,5% a 3% in peso; e
- TiO_2 quanto basta al 100% del peso totale

del catalizzatore VTiO,
e dove il catalizzatore VTiO del primo strato comprende 0,1% in peso di CuO rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del primo strato, ed il catalizzatore VTiO del secondo strato comprende 0,5% in peso di MoO₃ rispetto al peso totale del catalizzatore VTiO del secondo strato.

8. Letto catalitico secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove il catalizzatore VTiO di ciascuno dei quattro strati catalitici è applicato su un supporto inerte, preferibilmente in una quantità da 2% a 15% in peso, più preferibilmente da 3% a 12% in peso, riferito al peso totale del catalizzatore VTiO e del supporto.

9. Letto catalitico secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove il supporto inerte è costituito da granuli (sferici o irregolari), pellet, cilindri o anelli di un materiale scelto nel gruppo costituito da corindone, steatite, allumina, carburo di silicio, silice, ossido di magnesio, silicato di alluminio, e loro miscele.

10. Processo per la produzione di anidride ftalica mediante ossidazione di un idrocarburo scelto dal gruppo costituito da o-xilene,

naftalene e loro miscele, comprendente il passaggio di alimentare una miscela gassosa comprendente l'idrocarburo ed un gas contenente ossigeno in un reattore caricato con un letto catalitico secondo qualsiasi delle rivendicazioni 1-9.

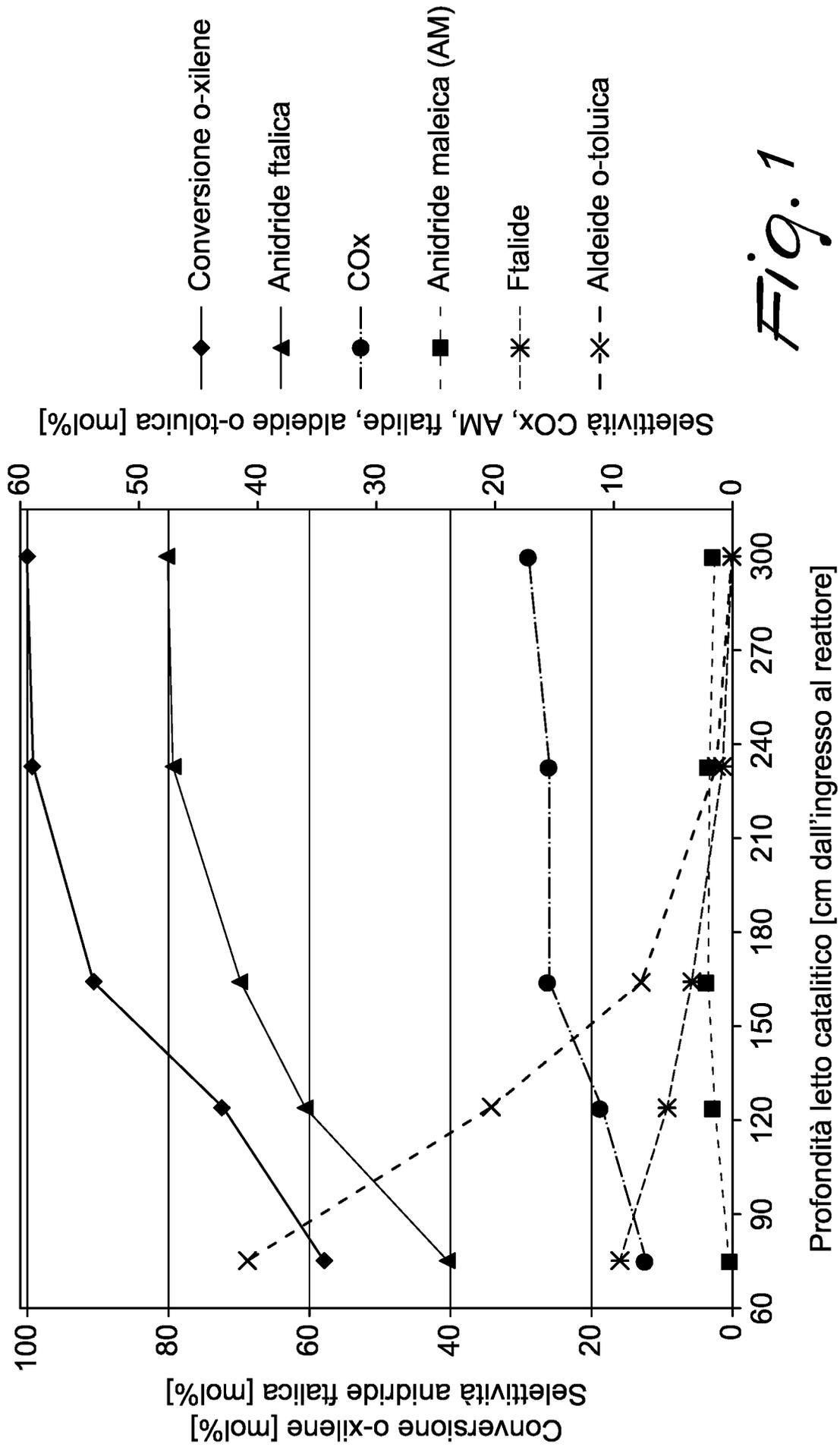


Fig. 1

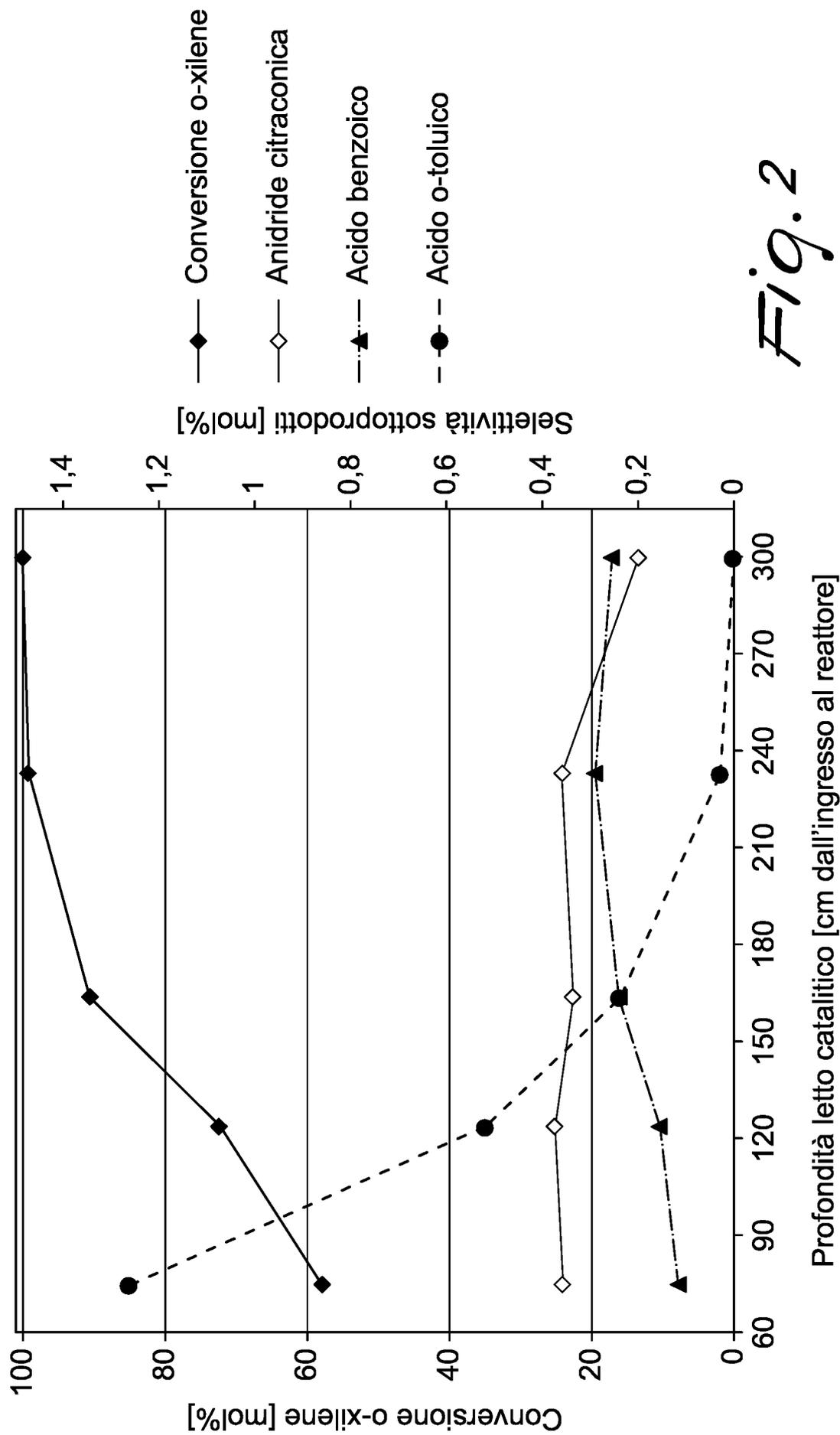


Fig. 2