



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0410472-2

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0410472-2

(22) Data do Depósito : 15/05/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 02/12/2004

(51) Classificação Internacional : B01J 35/02; C07C 51/265

(30) Prioridade Unionista : 23/05/2003 DE 103 23 818.2

(54) Título : SISTEMA DE CATALISADOR E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ANIDRIDO FTÁLICO

(73) Titular : Basf Aktiengesellschaft, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, Alemanha (DE).

(72) Inventor : Sebastian Storck, Químico(a). Endereço: Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Jürgen Zühlke, Químico(a). Endereço: St. -Klara-Kloster-Weg 23,67346 Speyer, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Samuel Neto, Químico(a). Endereço: Kleiststr. 9-11, 68167 Mannheim, Alemanha. Cidadania: Francesa.; Frank Rosowski, Químico(a). Endereço: Burgstrasse 28, D-68165 Mannheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 15/05/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 28 de Janeiro de 2014.

Assinado digitalmente por
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



“SISTEMA DE CATALISADOR E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ANIDRIDO FTÁLICO”

Descrição

A invenção refere-se a sistemas de catalisador para a produção
5 de anidrido ftálico através da oxidação em fase gasosa de o-xileno e/ ou naftalina, assim como a um processo para a produção de anidrido ftálico mediante o uso de sistemas de catalisador.

O anidrido ftálico é produzido industrialmente através da oxidação em fase gasosa de o-xileno ou naftalina em reatores de feixe de
10 tubos. O material de partida é uma mistura de um gás contendo oxigênio molecular, por exemplo ar, o-xileno e/ ou naftalina para a sua oxidação. A mistura é passada através de uma multiplicidade de tubos dispostos em um reator (reator de feixe de tubos), nos quais encontra-se um leito de pelo de pelo menos um catalisador. Nos últimos anos, tem sido prática usual, dispor
15 diferentes catalisadores ativos, em camadas, no leito de catalisador, em cujo caso, em regra, o catalisador menos ativo encontra-se na primeira camada de catalisador superior em relação à entrada de gases e o catalisador mais ativo encontra-se na última camada de catalisador inferior, em relação à saída de gases. Com esta medida, o sistema de catalisador pode ser ajustado, no reator,
20 de modo correspondente à sua atividade em relação ao curso da reação.

Diversos tipos diferentes de aumento de atividade são descritos no estado da arte, por exemplo:

Na DE- A- 22 38 067, é descrito o uso de duas camadas de catalisador de diferente atividade. As composições ativas diferem na
25 proporção de íons de potássio.

A DE-A- 198 23 275 descreve um sistema de catalisador de duas camadas. A estruturação da atividade ocorre através da quantidade de composição ativa sobre o suporte e através da quantidade de dopantes acrescentados sob a forma de compostos de metal alcalino na composição

ativa (vide também WO 03/ 70680).

Na EP-A 1 063 222, através do uso de sistemas de catalisador de três ou mais camadas, é alterada a atividade das camadas individuais através da quantidade de fósforo da composição ativa, da quantidade de
5 composição ativa sobre o anel de suporte, da quantidade de dopante alcalino da composição ativa e da altura de enchimento das camadas de catalisador individuais no tubo de reação.

A WO 98/ 17608 descreve uma estruturação da atividade com o auxílio de diferentes porosidades das diversas camadas de catalisador. A
10 porosidade é definida através do volume livre entre os corpos moldados revestidos do leito na tubulação de reação.

Nas camadas de catalisador individuais, na modificação de anatásio, dióxido de titânio é o componente principal da composição ativa do catalisador de anidrido ftálico e serve para o suporte dos componentes de
15 pentóxido de vanádio cataliticamente ativos e seletivos, além de outros óxidos metálicos.

A DE-A 21 06 796 descreve a produção de catalisadores suportados para a oxidação de o-xileno para anidrido ftálico, em que o dióxido de titânio apresenta uma superfície BET de 15 a 100 m²/g, de modo
20 preferido de 25 a 50 m²/ g. Foi exposto que misturas de anatásio de superfície BET de 7 a 11 m²/ g e de hidrato de dióxido de titânio de superfície BET > 100 m²/ g são especialmente apropriadas, em cujo caso os componentes individuais isoladamente não seriam adequados.

Na EP-A 744 214, são descritas misturas de dióxido de titânio
25 com uma superfície BET de 5 a 11 m²/g e de hidrato de dióxido de titânio com uma superfície BET de mais do que 100 m²/ g em uma razão de mistura de 1:3 a 3:1.

Uma mistura de dióxidos de titânio com uma superfície BET de 7 a 11 m²/g com hidrato de dióxido de titânio com uma superfície BET de

> 100 m²/g é ainda descrita na DE-A 196 33 757. Ambos os componentes podem estar contidos em uma razão, com base em um grama de TiO₂ de 1: 9 a 9: 1. Além disso, uma mistura de dióxido de titânico com hidrato de titânio em uma razão quantitativa de 3:1 é descrita na DE-A 22 38 –67.

- 5 Um problema com relação a estas misturas de dióxido de titânio com hidratos de dióxido de titânio está na diminuição das superfície BET destas misturas ao longo do tempo.

Na EP-A 522 871, é descrita uma conexão entre a superfície BET do dióxido de titânio e da atividade do catalisador. De acordo com esta
10 publicação, a atividade do catalisador quanto do uso de dióxido de titânio com uma superfície BET de menos do que 10 m²/ g é baixa. Quando do uso de dióxido de titânio com uma superfície BET superior a 60 m²/g, a vida útil do catalisador é reduzida e o rendimento de anidrido ftálico é fortemente reduzido. São preferidas superfícies BET de 15 a 40 m²/ g.

- 15 No caso de sistemas de catalisador de várias camadas, a redução da atividade da primeira camada de catalisador em relação à vida útil do catalisador atua de modo negativo. Com o envelhecimento crescente, a conversão na camada da primeira camada altamente seletiva é reduzida. A camada de reação principal no curso da vida útil do catalisador migra de
20 modo cada vez mais profundo no leito de catalisador, ou seja, a carga de o-xileno ou de naftaleno é sempre mais freqüentemente convertida nas camadas menos seletivas que se seguem. Disto resultam rendimentos de anidrido ftálico diminuídos e uma concentração aumentada em subprodutos ou em produtos de adição não reagidos. De modo a evitar a migração da camada
25 reação principal para as camadas que se seguem, a temperatura do banho de sal pode ser continuamente aumentada. Com o curso da vida útil do catalisador, no entanto, também estas medidas resultam na diminuição do rendimento de anidrido ftálico.

Quando mais alta a carga de ar com o hidrocarboneto a ser

oxidado, menor será o rendimento de anidrido ftálico, pois uma carga elevada reforça a migração da camada da reação principal mais profundamente no leito de catalisador. Para uma produção econômica, no entanto, são desejadas altas cargas, de 80 a 120 g/ Nm³. Uma alta carga conduz, como um resultado, a um dano mais rápido do catalisador e, portanto, a períodos de vida útil mais curtos.

A presente invenção tem portanto como objeto, colocar à disposição um processo para a produção de anidrido ftálico, que apesar da alta carga de anidrido ftálico, fornecer o anidrido ftálico em alta rendimento e com boa qualidade, ou seja, em especial com um menor conteúdo de ftalida. Além disso, o período de vida útil do catalisador é melhorado.

Foi verificado, de modo surpreendente, que este objetivo poderia ser alcançado através de um sistema de catalisador que apresenta pelo menos três camadas de catalisador, dispostas uma sobre a outra no tubo de reação, cuja atividade do catalisador seja aumentada de camada para camada, e cuja composição ativa contenha, além de óxidos metálicos, de 70 a 99%, em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio, em que o dióxido de titânio

(i) na camada superior apresente uma superfície BET de 5 a 30 m²/g,

(ii) na outra ou outras camadas intermediárias apresenta uma superfície BET de 10 a 40 m²/g, e

(iii) na camada inferior apresenta uma superfície BET de 15 a 50 m²/ g,

com a condição de que a superfície BET do dióxido de titânio na camada superior seja menor do que a superfície BET do dióxido de titânio na outra ou outras camadas intermediárias, e que a superfície BET do dióxido de titânio na camada inferior seja maior do que a superfície BET do dióxido de titânio na outra ou outras camadas intermediárias.

Além disso, foi verificado que, de modo vantajoso, o anidrido ftálico pode ser produzido mediante o uso do sistema de catalisador de acordo com a invenção.

De modo preferido, o sistema de catalisador é composto de três a cinco camadas, de modo especial de quatro camadas. No caso de um sistema de catalisador de três camadas, é válida para a superfície BET do dióxido de titânio, usado na modificação de anatásio, a seguinte relação:

$$BET_{zona(i)} < BET_{zona(ii)} < BET_{zona(iii)},$$

no caso de um sistema de catalisador de quatro camadas:

$$BET_{zona(i)} < BET_{zona(ia)} \leq BET_{zona(iib)} < BET_{zona(iii)}$$

e no caso de um sistema de catalisador de cinco camadas:

$$BET_{zona(i)} < BET_{zona(ia)} \leq BET_{zona(iib)} \leq BET_{zona(iic)} < BET_{zona(iii)}.$$

É preferido que o dióxido de titânio apresente:

- (i) na camada superior, uma área superficial BET de 7 a 25 m²/g,
- (ii) na camada ou camadas intermediárias uma área superficial BET de 10 a 35 m²/g, e
- (iii) na camada inferior, uma área superficial BET de 15 a 45 m²/g.

Em um sistema de catalisador de quatro camadas, o dióxido de titânio da camada intermediária superior apresenta (ia) por exemplo, uma superfície BET de 10 a 35 m²/g, em especial de 10 a 30 m²/g, e o dióxido de titânio da camada inferior (iib) uma superfície BET de 15 a 40 m²/g, em especial de 15 a 35 m²/g.

Em um sistema de catalisador de cinco camadas, o dióxido de titânio da camada intermediária apresenta (ia) por exemplo, uma superfície BET de 10 a 35 m²/g, em especial de 10 a 30 m²/g, a camada intermediária (iib) uma superfície BET de 10 a 40 m²/g, em especial de 10 a 35 m²/g, e a camada intermediária inferior (iic) uma superfície BET de 15 a 40 m²/g, em

especial de 15 a 38 m²/g.

De modo preferido, o dióxido de titânio usado é composto de pelo menos uma camada de catalisador de uma mistura de dióxidos de titânio de diferentes superfícies BET. Esta mistura de tipos de dióxido de titânio compreende, por exemplo, um dióxido de titânio de superfície mais baixa, com uma superfície BET de, vantajosamente, 5 a 15 m²/g, em especial de 5 a 10 m²/g, e um dióxido de titânio de superfície mais alta, com uma superfície BET de, vantajosamente, 10 a 70 m²/g, em especial de 15 a 50 m²/g. De modo especial, o dióxido de titânio usado é composto dos dois tipos de dióxido de titânio mencionados.

Em relação aos hidratos de dióxido de titânio descritos no estado da arte e às suas misturas com TiO₂ com baixa superfície, a mistura empregada de acordo com a invenção possui a vantagem de que a superfície BET não é alterada ao longo da vida útil do catalisador de acordo com a invenção. Deste modo, é propiciada uma alta estabilidade da atividade, ou seja uma vida útil mais longa do catalisador.

O dióxido de titânio usado é composto, de modo vantajoso, de uma mistura de um dióxido de titânio com uma superfície BET de 5 a 15 m²/g e com um dióxido de titânio com uma superfície BET de 15 a 50 m², em uma razão de:

- (i) de 1:1,5 a 1:3 na camada superior
- (iia) de 1:2 a 1:4 na camada intermediária superior
- (iib) de 1:2,5 a 1:4 na camada intermediária inferior e
- (iii) de 1:3 a 1:5 na camada inferior.

O comprimento do leito da camada de catalisador superior (i) é, de modo vantajoso, de 80 a 160 cm, o da camada de catalisador intermediária superior (iia) de 20 a 60 cm, o da camada de catalisador intermediária inferior (iib) de 30 a 100 cm e o da camada de catalisador inferior (iii) de 40 a 90 cm.

São adequados como catalisadores os catalisadores suportados óxidos. Para a produção de anidrido ftálico através da oxidação em fase gasosa de o-xileno ou naftalina, ou misturas dos mesmos, são empregados, em regra, suportes em forma de esferas, em forma de anéis ou em forma de escamas, de silicato carbureto de silício, porcelana, óxido de alumínio, óxido de magnésio, dióxido de estanho, rutilo, silicato de alumínio, silicato de magnésio (esteatita), silicato de zircônio ou silicato de cério ou misturas dos mesmos. São em especialmente apropriados os assim denominados catalisadores em escamas, em cujo caso a composição ativa catalítica é aplicada sobre o suporte sob a forma de escamas. Como componente cataliticamente ativo é adequado, por exemplo, o pentóxido de vanádio. Além disso, é possível que a composição cataliticamente ativa contenha, em pequenas quantidades, uma multiplicidade de outros compostos óxidos, que influenciam como promotores a atividade e a seletividade do catalisador, em especial pelo fato de que diminuem ou aumentam a sua atividade. Promotores de tal tipo são, por exemplo, os óxidos de metal alcalino, óxido de tálio (I), óxido de alumínio, óxido de zircônio, óxido de ferro, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de manganês, óxido de estanho, óxido de prata, óxido de cobre, óxido de cromo, óxido de molibdênio, óxido de volfrâmio, óxido de irídio, óxido de tântalo, óxido de nióbio, óxido de arsênio, óxido de antimônio, óxido de cério e óxido de fósforo. Os óxidos de metal alcalino atuam, por exemplo, como promotores que diminuem a atividade e aumentam a seletividade. Além disso, podem ser adicionados às composições cataliticamente ativas aglutinantes, de modo preferido copolímeros, vantajosamente sob a forma de uma dispersão aquosa, de acetato de vinila/laurato de vinila, acetato de vinila/ acrilato, estireno/ acrilato, acetato de vinila/maleato, acetato de vinila/ maleato, acetato de vinila/ etileno, assim como etil celulose, em cujo caso são usadas quantidades de aglutinante de 3 a 20%, em peso, baseadas no conteúdo de sólidos da solução dos componentes

da composição ativa (EP-A 744 214). De modo preferido, são usados aglutinantes orgânicos, tal como descrito na DE-A 198 24 532. Se a composição cataliticamente ativa for aplicada sobre o suporte sem aglutinante orgânico, temperatura de revestimentos acima de 150°C são vantajosas.

5 Quando da adição dos aglutinantes mencionados, as temperaturas de revestimento que podem ser utilizadas, de acordo com o aglutinante empregado, estão na faixa de 50 a 450°C (DE-A 21 06 796). Os aglutinantes empregados são queimados após o enchimento do catalisador e o acionamento do reator dentro de um curto espaço de tempo. A adição de aglutinante

10 apresenta ainda a vantagem de que a composição ativa adere bem ao suporte, de tal modo que o transporte e o enchimento do catalisador sejam facilitados.

O gás de reação alimentado ao catalisador (mistura do gás de partida) é em geral produzido através da mistura de um gás contendo oxigênio molecular, que, além de oxigênio, pode conter ainda moderadores de reação

15 apropriados, tais que nitrogênio e/ ou outros agentes de diluição, tais que vapor e/ ou dióxido de carbono, como hidrocarboneto aromático a ser oxidado. O gás contendo oxigênio molecular pode conter, de modo geral, de 1 a 100 mol %, de modo preferido de 2 a 50 mol %, e de modo especialmente preferido de 10 a 30 mol % de oxigênio, de 0 a 30 mol %, de modo preferido

20 de 0 a 10 mol% de vapor d'água, assim como de 0 a 50 mol%, de modo preferido de 0 a 1 mol% de dióxido de carbono, o restante de nitrogênio. Para a produção dos gases da reação, o gás contendo oxigênio molecular é revestido com de 30 g a 150 g por Nm³ de gás, em especial com de 60 a 120 g por cada Nm³ de gás, do hidrocarboneto aromático a ser oxidado.

25 Nos sistemas de catalisador de várias camadas, de modo geral, o catalisador menos ativo é disposto no leito fixo, de tal modo que o gás da reação seja colocado em contato primeiramente com o catalisador e, a seguir, com o catalisador ativo na segunda camada. A seguir, o gás da reação é colocado em contato com as camadas de catalisador ainda mais ativas. Os

diversos catalisadores ativos podem ainda ser submetidos a um tratamento termoeestático na mesma temperatura ou em temperaturas diferentes.

Sobre o leito de catalisador assim preparado é passado o gás da reação em temperaturas, de modo geral, de 300 a 450°C, preferivelmente de 320 a 420°C, e de modo especialmente preferido de 340 a 400°C. Vantajosamente, é aplicada uma pressão de 0,1 a 2,5 bar, preferivelmente de 0,3 a 1,5 bar. A velocidade espacial é, em geral, de 750 a 5000 h⁻¹.

A temperatura de ponto quente da camada superior é, de modo preferido, de 400 a 470°C; em particular, a temperatura máxima está abaixo de 450°C. Na camada ou camadas intermediárias de um sistema de catalisador de várias camadas, a temperatura de ponto quente é, de modo vantajoso, inferior a 420°C, em particular inferior a 410°C.

Em uma modalidade de execução preferida de um sistema de catalisador de três camadas, os catalisadores apresentam, por exemplo, as seguintes composições:

- para a primeira camada de catalisador superior (camada (i)):

- de 7 a 10%, em peso, da composição ativa com base no catalisador total, em que esta composição ativa compreende:

- de 6 a 11%, em peso, de pentóxido de vanádio,

- de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio,

- de 0,1 a 1%, em peso, de um álcali (calculado como metal alcalino), in particular óxido de cézio,

e, como equilíbrio, até 100% em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio tendo uma superfície BET de 5 a 30 m²/g,

- para a segunda camada, intermediária (camada (ii)):

- de 7 a 12%, em peso, da composição ativa com base no catalisador total, em que a composição ativa compreende:

- de 5 a 13%, em peso, de pentóxido de vanádio

- de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio,
 de 0 a 0,4% em peso de um álcali (calculado como metal
 alcalino), em particular óxido de cério,
 de 0 a 0,4%, em peso, de pentóxido de fósforo (calculado
 5 como P)
 e, como equilíbrio, até 100% em peso, de dióxido de titânio na modificação
 de anatásio tendo uma área superficial BET de 10 a 40 m²/g,
 - para a terceira camada inferior (camada (iii)):
 de 8 a 12%, em peso, da composição ativa com base no
 10 catalisador total, da composição ativa com base no catalisador, em que esta
 composição ativa compreende:
 de 5 a 30%, em peso, de pentóxido de vanádio,
 de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio,
 de 0 a 0,3%, em peso, de um álcali (calculado como um metal
 15 alcalino), em particular óxido de cério,
 de 0,05 a 0,4%, em peso, de pentóxido de fósforo (calculado
 como P)
 e, como equilíbrio, até 100% em peso, de dióxido de titânio, em particular na
 modificação de anatásio tendo área superficial BET de 15 a 50 m²/g.
 20 Em uma modalidade preferida de um sistema de catalisador de
 quatro camadas, os catalisadores possuem, por exemplo, as seguintes
 composições:
 - para a primeira camada (camada (i)):
 de 7 a 10%, em peso, da composição ativa com base no
 25 catalisador, em que esta composição ativa compreende:
 de 6 a 11%, em peso, de pentóxido de vanádio,
 de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio,
 de 0,1 a 1%, em peso, de um álcali (calculado como o metal
 alcalino), em particular óxido de cério,

e, como equilíbrio, até 100%, em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio tendo uma área superficial BET de a partir de 5 a 30 m²/g,

- para a segunda camada (camada (iia)):

de 7 a 12%, em peso, da composição ativa com base no

5 catalisador total, em que esta composição ativa compreende:

de 4 a 15%, em peso, de pentóxido de vanádio,

de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio,

de 0,1 a 1%, em peso, de um álcali (calculado como o metal alcalino), em particular óxido de cério,

10 de 0 a 0,4%, em peso, de pentóxido de fósforo (calculado como P)

e, como equilíbrio, até 100% em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio tendo uma área superficial BET de 10 a 35 m²/g,

- para a terceira camada (camada (iib)):

15 de 7 a 12%, em peso, da composição ativa com base no catalisador total, em que esta composição ativa compreende:

de 5 a 15%, em peso, de pentóxido de vanádio;

de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio;

20 de 0 a 0,4%, em peso, de um álcali (calculado como metal alcalino), em particular óxido de cério,

de 0 a 0,4%, em peso, de pentóxido de fósforo (calculado como P)

e, como equilíbrio, até 100% em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio tendo uma área superficial BET de 15 a 40 m²/g,

25 - para a quarta camada (camada (iii)):

de 8 a 12%, em peso, de composição ativa com base no

catalisador total, em que esta composição ativa compreende:

de 5 a 30%, em peso, de pentóxido de vanádio,

de 0 a 3%, em peso, de trióxido de antimônio,

de 0,05 a 0,4%, em peso, de pentóxido de fósforo (calculado como P)

e, como equilíbrio, até 100%, em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio tendo uma área superficial BET de 15 a 50 m²/g.

5 Se desejado, é possível ainda prover um outro reator de acabamento associado para a produção do anidrido ftálico, tal como, por exemplo, na DE-A 198 07 018 ou na DE-A 20 05 969 ou DE-A 20 05 969. Como catalisador, pode ser usado neste caso, em comparação com o catalisador da última camada, ainda um outro catalisador mais ativo.

10 Por meio do sistema de catalisador de acordo com a invenção, os tempos de residência podem ser aumentados através de uma distribuição de calor da reação mais uniforme sobre o leito do catalisador. Com isto, a temperatura de ponto quente máxima e o rendimento de anidrido ftálico podem ser aumentados com baixa produção de subprodutos.

15 De acordo com a invenção, o anidrido ftálico pode ser também produzido sob altas cargas, por exemplo, de 80 a 120 g/Nm³, com o-xileno e/ou naftaleno e sob altas velocidades especiais com altos rendimentos e baixas concentrações de subprodutos, em especial de ftalida. Sob as condições do processo de acordo com a invenção, a concentração de ftalida não é superior a
20 0,05%, em peso, com base no anidrido ftálico.

Exemplos:

Catalisador 1: 4 camadas

Camada superior (i)

25 29,3 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 69,8 g of anatásio (área superficial BET = 20 m²/g), 7,8 g de V₂O₅, 1,9 g de Sb₂O₃, 0,49 g de Cs₂CO₃ foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequenteemente adicionados à suspensão. A seguir, a suspensão foi aplicada a 1200 g de corpos de esteatita

moldados (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, diâmetro externo (DE) x comprimento (C) x diâmetro interno (DI)) através de pulverização. O peso do invólucro da composição ativa aplicada foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

- 5 A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha 7, 1%, em peso, de V_2O_5 , 1,8%, em peso, de Sb_2O_3 , 0,36%, em peso, de Cs após calcinação a 400°C durante 4 horas.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 16,7 m²/g.

Camada intermediária superior (iia)

- 10 24,6 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 74,5 g de anatásio (área superficial BET = 27 m²/g), 7,8 g de V_2O_5 , 2,6 g de Sb_2O_3 , 0,35 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequenteiramente adicionados à
- 15 suspensão. A suspensão foi subsequenteiramente aplicada a 1200 g corpos de esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro de composição ativa aplicado foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

- 20 A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha 7,1 %, em peso, de V_2O_5 , 2,4%, em peso, de Sb_2O_3 , 0,26%, em peso, de Cs após calcinação a 400°C durante 4 horas. A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 22,5 m²/g.

Camada intermediária inferior (iib)

- 25 24,8 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 74,5 g de anatásio (área superficial BET = 27 m²/g), 7,8 g de V_2O_5 , 2,6 g of Sb_2O_3 , 0,13 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequenteiramente adicionados à suspensão. A seguir, a suspensão foi aplicada a 1200 g de corpos moldados de

esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro de composição ativa foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha, após a calcinação a 400°C durante 4 horas, 7,1%, em peso, de V_2O_5 , 2,4%, em peso, de Sb_2O_3 , 0,10%, em peso, de Cs.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 22,5 m²/g.

Camada inferior (iii)

17,2 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 69,1 g de anatásio (área superficial BET = 27 m²/g), 21,9 g de V_2O_5 , 1,5 g of $NH_4H_2PO_4$ foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 55 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequentelemente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequentelemente aplicada a 1200 g de corpos de esteatita moldados (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro da composição ativa aplicada foi de 8,0% do peso total do catalisador pronto.

A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha 20,0%, em peso, de V_2O_5 , 0,38%, em peso, de P após calcinação a 400°C durante 4 horas.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 23,4 m²/g.

Catalisador 2: 4 camadas

Camada superior (i)

29,3 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 69,8 g de anatásio (área superficial BET = 20 m²/g), 7,8 g of V_2O_5 , 1,9 g de Sb_2O_3 , 0,49 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequentelemente adicionados à suspensão. A suspensão foi a seguir aplicada a 1200 g de corpos de esteatita

moldados (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro da composição ativa aplicada foi de 8 % do pelo total do catalisador pronto.

A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha 7,1%, em peso, de V_2O_5 , 1,8%, em peso, de Sb_2O_3 , 0,36%, em peso, de Cs após calcinação a 400°C durante 4 horas.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 16,7 m²/g.

Camada intermediária superior (iia)

24,6 g of anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 74,5 g de anatásio (área superficial BET = 20 m²/g), 7,8 g de V_2O_5 , 2,6 g de Sb_2O_3 , 0,35 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequentelemente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequentelemente aplicada a 1200 g de corpos de esteatita moldados (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro da composição ativa aplicada foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha 7,1%, em peso, de V_2O_5 , 2, 4%, em peso, de Sb_2O_3 , 0,26% de CS após calcinação a 400°C durante 4 horas. A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 17,3 m²/ g.

Camada intermediária inferior (iib)

24,8 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 74,5 g de anatásio (área superficial BET = 20 m²/g), 7,8 g de V_2O_5 , 2,6 g de Sb_2O_3 , 0,13 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequentelemente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequentelemente aplicada a 1200 g de corpos moldados de esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4

mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro de composição ativa aplicado foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha 7,1%, em peso, de V_2O_5 , 2,4%, em peso, de Sb_2O_3 , 0,10 %, em peso, de Cs. A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 17,3 m²/g.

Camada inferior (iii)

17,2 g de anatásio (área superficial BET = 9 m²/g), 69,1 g de anatásio (área superficial BET = 27 m²/g), 21,9 g de V_2O_5 , 1,5 g of $NH_4H_2PO_4$ foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 55 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequenteiramente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequenteiramente aplicada a 1200 g de corpos de esteatita moldados (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro da composição ativa aplicado foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

A composição cataliticamente ativa aplicada deste modo continha, após a calcinação a 400°C durante 4 horas, 7,1%, em peso, de V_2O_5 , e 0,38%, em peso, de P.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 23,4 m²/g.

20 Catalisador 3: 4 camadas (Exemplo comparativo)

Camada superior (i)

99,5 g de anatásio (área superficial BET = 20 m²/g), 7,8 g de V_2O_5 , 1,9 g de Sb_2O_3 , 0,49 g of Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequenteiramente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequenteiramente aplicada a 1200 g de corpos de moldados de esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4 mm (DE x C x DI), através de pulverização. O peso do invólucro de composição ativa aplicado foi de 8% do peso total do catalisador

pronto.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de $20,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Camada intermediária superior (iia)

99,3 g de anatásio (área superficial BET = $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 7,8 g de
 5 V_2O_5 , 2,6 g de Sb_2O_3 , 0,35 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água
 deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50%
 em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequente-
 mente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequentemente aplicada a 1200
 g de corpos moldados de esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis
 10 (7 x 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro da
 composição ativa aplicado foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de $20,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Camada intermediária inferior (iib)

99,0 g de anatásio (área superficial BET = $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 7,8 g de
 15 V_2O_5 , 2,6 g de Sb_2O_3 , 0,13 g de Cs_2CO_3 foram suspensos em 550 ml de água
 deionizada e agitados durante 15 horas. 50 g de uma dispersão aquosa (50%
 em peso) de acetato de vinila e de laurato de vinila foram subsequente-
 mente adicionados à suspensão. A suspensão foi a seguir aplicada a 1200 g de
 corpos moldados de esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x
 20 7 x 4 mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro de
 composição ativa aplicado foi de 8% do peso total do catalisador pronto.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de $20,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Camada inferior (iii)

86,5 g de anatásio (área superficial BET = $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 21,9 g de
 25 V_2O_5 , 1,5 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foram suspensos em 550 ml de água deionizada e
 agitados durante 15 horas. 55 g de uma dispersão aquosa (50% em peso) de
 acetato de vinila e laurato de vinila foram subsequente-
 mente adicionados à suspensão. A suspensão foi subsequentemente aplicada a 1200 g de corpos
 moldados de esteatita (silicato de magnésio) sob a forma de anéis (7 x 7 x 4

mm, DE x C x DI) através de pulverização. O peso do invólucro de composição ativa aplicado foi de 8% peso total do catalisador pronto.

A área superficial BET da mistura de TiO_2 foi de 20,2 m²/g.

Testes catalíticos:

- 5 Os testes foram executados em um reator resfriado com banho salino com um comprimento de 3,85 m e um diâmetro interno de 25 mm. Para registrar o perfil de temperatura, o reator foi equiparado com um par térmico móvel, que poderia ser movido ao longo de todo o comprimento do reator. O elemento foi mantido em um alojamento com um diâmetro externo de 2 mm.
- 10 Pela tubulação foram passados 4 Nm³ com de 0 a 100 g/ Nm³ de o-xileno (pelo menos 98,5% de pureza) por hora. Neste caso, foram obtidos os resultados sumariados abaixo (“rendimento PSA” refere-se ao PSA obtido em percentual em peso, com base em 100% de o-xileno).

Tabela 1: Resultados dos testes catalíticos

	Catalisador 1	Catalisador 2	Catalisador 3 (não está de acordo com a invenção)
Comprimento do leito [cm]	130, 50, 80, 60	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
Carga de o-Xileno [g/ Nm ³]	100	100	80
Tempo de curso[d]	43	40	20
SBT [°C]	354	360	347
HST OS [°C]	440	440	452
PHD [% em peso]	0,02	0,01	0,03
Rendimento de PSA [% em peso]	113,5	113,7	111,3

- 15 Foram usadas as abreviações que se seguem:

HST OS temperatura de ponto quente na camada superior
 SBT temperatura do banho de sal
 PHD ftalida
 PSA anidrido ftálico

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de catalisador para a produção de anidrido ftálico, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos três camadas de catalisador, dispostas uma sobre a outra, na tubulação do reator, e cuja
5 composição ativa contém de 70 a 99%, em peso, de dióxido de titânio na modificação de anatásio, em que

(i) na camada mais superior o catalisador compreende de 7 a 10%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa contendo de 6 a 11 %, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0,1 a 1%,
10 em peso, de álcali (calculado como metal alcalino) e TiO_2 em forma de anatásio tendo uma área superficial BET de 5 a 30 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte,

(ii) na(s) camada(s) intermediária(s) o catalisador compreende de 7 a 12%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa
15 contendo de 5 a 13%, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0 a 0,4%, em peso de P, de 0 a 0,4%, em peso, de álcali (calculado como o metal alcalino) e TiO_2 , em forma de anatásio, tendo uma área superficial BET de 10 a 40 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte,

(iii) na camada mais inferior o catalisador compreende de 8 a
20 12%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa contendo de 5 a 30%, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0,05 a 0,4%, em peso, de P, de 0 a 0,3%, em peso, de álcali (calculado como o metal alcalino) e TiO_2 , em forma de anatásio, tendo uma área superficial BET de 15 a 50 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte,

25 com a condição de que a área superficial BET do dióxido de titânio na camada mais superior (i) é inferior à área superficial BET do dióxido de titânio na camada ou camadas intermediárias (ii) e a área superficial BET do dióxido de titânio na camada mais inferior (iii) é maior do que a área superficial BET do dióxido de titânio na camada ou camadas intermediárias.

2. Sistema de catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a atividade de catalisador nas camadas de catalisador aumenta de camada para camada.

3. Sistema de catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos o catalisador ativo na camada mais superior, o próximo catalisador ou catalisadores mais ativos está/estão na(s) camada(s) intermediária(s) e o catalisador mais ativo está na camada mais inferior.

4. Sistema de catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que duas camadas intermediárias (ii) estão presentes e o dióxido de titânio na camada intermediária superior possui uma área superficial BET de 10 a 35 m²/g e a camada intermediária inferior possui uma área superficial BET de a partir de 15 a 40 m²/g, com a condição de que a área superficial BET do dióxido de titânio na camada intermediária superior é inferior a ou igual à área superficial BET na camada intermediária inferior.

5. Sistema de catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dióxido de titânio é composto, em pelo menos uma camada de catalisador, de uma mistura de dióxidos de titânio tendo diferentes áreas superficiais.

6. Sistema de catalisador de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a mistura compreende um dióxido de titânio com uma área superficial BET de 5 a 15 m²/g e um dióxido de titânio com uma área superficial BET de 15 a 50 m²/g em uma razão de:

- (i) 1:1,5 a 1:3 na camada superior,
- (iia) de 1:2 a 1:4 na camada intermediária superior,
- (iib) de 1:2,5 a 1:4 na camada intermediária inferior,
- (iii) e de 1:3 a 1:5 na camada inferior.

7. Sistema de catalisador de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o comprimento do leito

(i) da camada de catalisador superior é de 80 a 160 cm,
(iia) da camada de catalisador intermediária superior é de 20 a 60 cm,

(iib) da camada de catalisador intermediária inferior é de 30 a 100 cm, e

(iii) da camada de catalisador inferior é de 40 a 90 cm.

8. Sistema de catalisador de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que apresenta três camadas dispostas uma sobre a outra, em que

(i) na camada mais superior o catalisador compreende de 7 a 10%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa contendo de 6 a 11 %, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0,1 a 1%, em peso, de álcali (calculado como metal alcalino) e TiO_2 em forma de anatásio tendo uma área superficial BET de 5 a 30 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte,

(iia) na camada intermediária superior o catalisador compreende de 7 a 12%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa contendo de 4 a 15%, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0,1 a 1%, em peso, de álcali (calculado como o metal alcalino), de 0 a 0,4%, em peso, de P e TiO_2 , em forma de anatásio, tendo uma área superficial BET de 10 a 35 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte,

(iib) na camada intermediária inferior o catalisador compreende de 7 a 12%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa contendo de 5 a 15%, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0 a 0,4%, em peso, de álcali (calculado como o metal alcalino), de 0 a 0,4%, em peso de P e TiO_2 , em forma de anatásio, tendo uma área superficial BET de 15 a 40 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte,

(iii) o catalisador mais ativo na camada mais inferior compreende de 8 a 12%, em peso, com base no catalisador total, da composição ativa contendo de 5 a 30%, em peso, de V_2O_5 , de 0 a 3%, em peso, de Sb_2O_3 , de 0,05 a 0,4%, em peso, de P, e TiO_2 em forma de anatásio tendo uma área superficial BET de 15 a 50 m^2/g como equilíbrio sobre o material de suporte.

9. Processo para a produção de anidrido ftálico através da oxidação em fase gasosa de xileno, naftalina ou misturas dos mesmos em um reator de feixe de tubos, caracterizado pelo fato de que os materiais de partida são passados através de um sistema de catalisador como definido nas reivindicações 1 a 8.

RESUMO

“SISTEMA DE CATALISADOR E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ANIDRIDO FTÁLICO”

- “5 Sistemas de catalisador para a produção de anidrido ftálico através de oxidação em fase gasosa de o-xileno e/ou naftaleno, assim como um processo para a produção de anidrido ftálico mediante o uso de sistemas de catalisador.