



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 202**

51 Int. Cl.:  
**C07D 307/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729285 .2**

96 Fecha de presentación : **18.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2024351**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Obtención de anhídrido del ácido ftálico por oxidación en fase gaseosa de o-xileno.**

30 Prioridad: **19.05.2006 EP 06010415**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Mackewitz, Thomas;**  
**Rosowski, Frank y**  
**Tenten, Andreas**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 202 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Obtención de anhídrido del ácido ftálico por oxidación en fase gaseosa de o-xileno.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de anhídrido del ácido ftálico por medio de la oxidación en fase gaseosa del o-xileno en un reactor principal y en un reactor secundario, conectado aguas abajo.

10 La oxidación en fase gaseosa del o-xileno y/o de la naftalina para dar el anhídrido del ácido ftálico (PSA) es perfectamente conocida y está descrita con profusión en la literatura. Una recopilación está dada, por ejemplo, en las publicaciones de H. Suter, Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1972 o en la publicación de F.K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vo. A20, 1992, páginas 181- 190.

15 En general, la reacción de oxidación del o-xileno se lleva a cabo al aire en un reactor de haz de tubos termostatado con una fusión salina. En este caso se pretende una conversión prácticamente completa del hidrocarburo empleado en el reactor y, al mismo tiempo, una elevada calidad del producto correspondiente al anhídrido del ácido ftálico formado. Con objeto de alcanzar esto, por un lado y, sin embargo, de evitar, al mismo tiempo, un deterioro del catalizador como consecuencia de las elevadas temperaturas de punto caliente Hotspot, se dispone de forma estratificada en los tubos, en general, catalizadores con una actividad diferente, estando dispuesto por regla general el catalizador menos activo en el lecho fijo de tal manera, que la mezcla de la reacción entre en contacto con él mismo en primer lugar, mientras que el catalizador con la máxima actividad se encuentra a la salida de los gases, que proceden de la carga a granel del catalizador. Las estructuraciones de la actividad del catalizador de ese tipo están descritas, por ejemplo, en las publicaciones DE 198 23 262, DE 198 23 275, DE 100 40 827 y DE 102 06 989.

20 Desde luego, especialmente en el caso de cargas elevadas de hidrocarburos es cada vez más difícil obtener una calidad del producto suficientemente buena sin pérdidas del rendimiento en el reactor como consecuencia de la oxidación total que produce CO y CO<sub>2</sub>, puesto que, en ese caso, tiene que proporcionar una mayor contribución a la conversión total la capa de catalizador con la máxima actividad, pero que es la menos selectiva situada a la salida de los gases de la carga a granel del catalizador. Este efecto se produce a través del tiempo así como, también, por medio de la desactivación lenta de la capa activa o de las capas activas que, en general, están sometidas a fuertes sollicitaciones en la entrada de los gases en la carga a granel del catalizador.

25 Una posibilidad para vencer las dificultades, que han sido descritas más arriba, consiste en el empleo de dos reactores independientes en lugar de emplear un solo reactor. De este modo, la publicación DE 20 05 969 describe, por ejemplo, un procedimiento para llevar a cabo la obtención de anhídrido del ácido ftálico en dos reactores separados entre sí. El primero de los reactores está constituido por un reactor de haz de tubos, que está refrigerado con un baño salino y que trabaja, ampliamente, en régimen isoterma, mientras que el segundo de reactor está constituido por un horno vertical que se hace trabajar en régimen adiabático. En este caso, se lleva a cabo la reacción en el primer reactor de tal manera que permanece inalterado entre un 1 y un 20 % en peso del hidrocarburo empleado. Por otra parte, el procedimiento se caracteriza porque la temperatura T<sub>1</sub> del medio intercambiador de calor en el primer reactor se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 380 y 430°C y la temperatura de entrada T<sub>2</sub> en la segunda etapa de la reacción, que se hace trabajar en régimen adiabático, cumple la ecuación T<sub>2</sub> = T<sub>1</sub> - 5 hasta 150°C.

30 El procedimiento, que está descrito en la publicación DE 198 07 018 y en la publicación US 5,969,160, abarca, al menos, dos reactores independientes, estando constituido el primer reactor por un reactor principal, que está refrigerado con un baño salino y el segundo reactor está constituido por un reactor secundario, sin instalación de refrigeración, con el mismo catalizador o con un catalizador diferente. En ese caso, la corriente gaseosa del producto se lleva a cabo en el reactor secundario desde arriba hacia abajo. El procedimiento posibilita una disminución de la temperatura en el reactor principal en el sentido de las condiciones correspondientes a una suboxidación, con lo cual los valores de ftalida a la salida del reactor principal y, respectivamente, a la entrada del reactor secundario se encuentran situados en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 0,9 % en peso. El control de estas condiciones se lleva a cabo por medio de la observación del contenido en o-xileno en la salida del reactor principal y, respectivamente, en la entrada del reactor secundario, que debe ser expresamente menor que 100 ppm (0,01 % en peso).

35 Otro concepto del reactor secundario está descrito en la publicación de los autores H.-J. Eberle, J. Breimair, H. Domes, T. Gutermuth, PTQ Summer 2000, 129-133. En este caso se conecta un reactor secundario, con un catalizador en forma de nido de abejas, aguas abajo del reactor de haz de tubos, que está refrigerado con un baño salino, que contiene un catalizador dispuesto en varias capas, llevándose a cabo la refrigeración de la corriente gaseosa producida, como paso previo a su entrada en la zona del reactor secundario hasta una temperatura de entrada deseada, por medio de un refrigerador del gas producido. El reactor secundario sirve en primer lugar para

llevar a cabo el mantenimiento de una calidad predeterminada del anhídrido del ácido ftálico formado, de manera especial en el caso de elevadas cargas de o-xileno y con catalizadores envejecidos en el reactor principal. La concentración en o-xileno en la entrada del reactor secundario se encuentra situada en el intervalo comprendido entre, aproximadamente, un 0,65 y un 0,70 % en peso de la suma de los componentes orgánicos en la corriente gaseosa producida con un catalizador del reactor principal, que haya alcanzado el final de su periodo de servicio, y la concentración en componentes secundarios suboxidados, tales como la ftalida o el o-tolilaldeído, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 0,20 y un 0,50 % en peso de la suma de los componentes orgánicos en la corriente gaseosa producida.

La invención tiene como tarea aumentar el rendimiento total en anhídrido del ácido ftálico sin un empeoramiento o sin un empeoramiento esencial de la calidad del producto.

La tarea se resuelve por medio de un procedimiento para llevar a cabo la obtención de anhídrido del ácido ftálico por medio de una oxidación catalítica en fase gaseosa de o-xileno, según el cual se conduce una mezcla gaseosa de o-xileno y de un gas que contenga oxígeno, en un reactor principal a través de, al menos, dos zonas de reacción, que pueden ser termostatadas independientemente entre sí y cuya mezcla gaseosa se transforma en un producto intermedio de la reacción gaseoso, que contiene o-xileno no convertido, productos de suboxidación del anhídrido del ácido ftálico y anhídrido del ácido ftálico, y el producto intermedio de la reacción se introduce en un reactor secundario, caracterizado porque se regula la temperatura de las zonas de reacción en el reactor principal de tal manera, que la concentración de o-xileno no convertido en el producto intermedio de la reacción sea de un 0,5 % en peso como mínimo, referido al peso total de los componentes orgánicos del producto intermedio de la reacción.

De manera típica, la concentración en o-xileno no convertido en el producto intermedio de la reacción es de un 0,6 % en peso como mínimo, de manera preferente está situada en el intervalo comprendido entre un 0,65 y un 5 % en peso, de una manera más preferente está situada en el intervalo comprendido entre un 0,7 y un 2,0 % en peso.

De manera preferente, la suma de las concentraciones de los productos de suboxidación del anhídrido del ácido ftálico en el producto intermedio de la reacción es de un 0,5 % en peso como mínimo, referido al peso de los componentes orgánicos en el producto intermedio de la reacción. Se entenderá por productos de suboxidación del anhídrido del ácido ftálico, aquellos cuerpos con 8 átomos de carbono que tengan un nivel de oxidación más bajo que el del anhídrido del ácido ftálico, que puedan ser oxidados a continuación para dar el anhídrido del ácido ftálico. A estos pertenecen, de manera especial, el o-tolilaldeído, el ácido o-tolílico y la ftalida.

De manera típica, la suma de las concentraciones de o-tolilaldeído y de ftalida en el producto intermedio de la reacción toma un valor situado en el intervalo comprendido entre un 0,6 y un 1,5 % en peso, de una manera más preferente toma un valor situado en el intervalo comprendido entre un 0,7 y un 1,3 % en peso.

De manera preferente, la concentración en o-tolilaldeído en el producto intermedio de la reacción es de un 0,25 % en peso como mínimo, de manera especial está situada en el intervalo comprendido entre un 0,35 y un 0,6 % en peso.

De manera preferente, la concentración en ftalida en el producto intermedio de la reacción es de un 0,25 % en peso como mínimo, de manera especial está situada en el intervalo comprendida entre un 0,35 y un 0,6 % en peso.

El contenido en o-xileno en el producto intermedio de la reacción es, de manera preferente, menor o igual que 20 g/Nm<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente es menor o igual que 15 g/Nm<sup>3</sup>.

En formas preferentes de realización del procedimiento de conformidad con la invención se obtienen de manera continua o a intervalos de tiempo, por ejemplo al menos una vez por semana o, al menos, una vez al día, valores de medición para la concentración de o-xileno en el producto intermedio de la reacción y, a partir de los valores de medición, se establecen intervenciones de regulación para la temperatura de las zonas de reacción en el reactor principal. De este modo, puede hacerse descender la temperatura de una o de varias o de todas las zonas de reacción, cuando la concentración en o-xileno en el producto intermedio de la reacción caiga por debajo de un valor teórico predeterminado o por debajo del valor límite de conformidad con la invención, o bien se aumenta la temperatura cuando la concentración en o-xileno sea demasiado elevada en el producto intermedio de la reacción.

La concentración en o-xileno o en productos de suboxidación del anhídrido del ácido ftálico, tales como el o-tolilaldeído o bien la ftalida, referida al peso de los componentes orgánicos en el producto intermedio de la reacción, puede ser determinada llevándose a cabo la condensación a la temperatura ambiente (23°C) de todos los componentes del producto intermedio de la reacción, que sean condensables a esta temperatura, y el producto condensado se somete a un análisis por medio de cromatografía gaseosa en un disolvente adecuado, tal como la acetona. El monóxido de carbono y/o el dióxido de carbono, que están contenidos en caso dado en el producto intermedio de la reacción, no son considerados como componentes orgánicos del producto intermedio de la reacción.

- 5 En general, el gas de la reacción, que es alimentado en el reactor principal, se genera por medio de la formación de una mezcla de o-xileno con un gas, que contenga oxígeno molecular, que puede contener, además de oxígeno, también moderadores de la reacción adecuados y/o diluyentes tales como, vapor de agua, dióxido de carbono y/o nitrógeno, pudiendo contener el gas que contiene oxígeno, en general, desde un 1 hasta un 100 % en moles, de manera preferente desde un 2 hasta un 50 % en moles y, de manera especialmente preferente, desde un 10 hasta un 30 % en moles de oxígeno, desde 0 hasta un 30 % en moles, de manera preferente desde 0 hasta un 10 % en moles de vapor de agua así como desde 0 hasta un 50 % en moles, de manera preferente desde 0 hasta un 1 % en moles de dióxido de carbono, siendo el resto nitrógeno. El gas que contiene oxígeno es, por regla general, el aire.
- 10 La carga de o-xileno de la mezcla gaseosa, que penetra en el reactor principal, está situada por regla general en el intervalo comprendido entre 30 g y 150 g por cada  $\text{Nm}^3$ , de manera preferente es de 60  $\text{g}/\text{Nm}^3$  como mínimo, por ejemplo está comprendida entre 75 y 120  $\text{g}/\text{Nm}^3$ .
- 15 De manera preferente encuentra aplicación, a título de reactor principal, un reactor tubular refrigerado por medio de un baño salino, que comprenda, al menos, dos baños salinos independientes. Alrededor de dos (o de varias) secciones de un haz de tubos fluyen medios caloportadores, que están separados en el espacio, que tienen la forma de un baño salino. Los tubos individuales, que están cargados con el catalizador, terminan en una plataforma de tubos, situada en el lado superior y, respectivamente en una plataforma de tubos, que está situada en el lado inferior. Los tubos están guiados a través de, al menos, una placa de apantallado, que subdivide el interior del reactor en dos o en varias zonas para los medios caloportadores. En general, el gas de la reacción es conducido a través de los tubos desde arriba hacia abajo, es decir en el sentido de la fuerza de gravedad; sin embargo también puede imaginarse un sentido de flujo inverso. Sobre la camisa del reactor se encuentran canales anulares, distanciados entre sí, que están asociados a cada zona, a través de los cuales es evacuado el medio caloportador a partir del reactor y, respectivamente, es realimentado al reactor una vez que ha pasado por una bomba de recirculación. Una corriente parcial del medio caloportador, que ha sido rebombeado, se conduce a través de un refrigerador, en el que se produce, por ejemplo, vapor saturado. De manera usual, en el interior del reactor pueden encontrarse chapas deflectoras, con objeto de proporcionar al medio caloportador una componente radial de flujo en la zona del haz de tubos.
- 20 En formas preferentes de realización, el reactor principal comprende dos o tres zonas de reacción, en el caso más preferente el reactor comprende dos zonas de reacción.
- 25 La diferencia de temperatura del medio caloportador entre la entrada y la salida del reactor puede encontrarse situada para cada zona correspondiente en el intervalo comprendido entre 0,5 y 12°C, en la mayoría de los casos se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 1 y 8°C. El medio caloportador puede penetrar a través del reactor tubular en la zona correspondiente tanto en corriente paralela así como, también, a contracorriente con relación al gas de la reacción.
- 30 El reactor principal se hace trabajar, de forma típica, con una temperatura del medio caloportador situada en el intervalo comprendido entre 330 y 390°C. La temperatura del gas en el reactor principal se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 340 y 460°C, de manera especialmente preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 370 y 435°C.
- 35 La sección del tubo, a través de la cual se extiende el correspondiente baño salino, representa una zona de reacción. Cada una de las zonas de reacción está cargada con un catalizador o con capas sucesivas de diversos catalizadores, que sean adecuados para llevar a cabo la catálisis de la oxidación en fase gaseosa del o-xileno para dar el anhídrido del ácido ftálico. De manera preferente, se trata de catalizadores de corteza o esféricos, sobre cuyo núcleo, que está constituido por un material de soporte inerte, se han aplicado superficialmente una o varias capas constituidas por óxidos metálicos catalíticamente activos.
- 40 Por regla general, las zonas de reacción contienen catalizadores con una actividad diferente, conteniendo la zona de reacción, que está situada en la posición extrema, aguas abajo, en el sentido del flujo de la mezcla gaseosa, por regla general, uno o varios catalizadores con una actividad mayor que la zona de reacción limítrofe aguas arriba. Se considerará que está contenida una carga a granel del catalizador en aquella zona de reacción, a la que pueda atribuirse la extensión longitudinal preponderante, es decir al menos el 60 %, de manera preferente al menos el 80 % de la misma.
- 45 En general, se hace trabajar la zonas de reacción, que está situadas en la posición extrema aguas abajo, a una temperatura más bajas que la zona de reacción limítrofe aguas arriba, por ejemplo a una temperatura del medio caloportador al menos 2°C menor, de manera preferente al menos 4°C menor, que está asociado con la correspondiente zona de reacción. Como temperatura a la que se hace trabajar una zona de reacción, se considerará la temperatura más baja del medio caloportador circundante.
- 50 De igual modo, las zonas de reacción pueden contener un catalizador idéntico, de manera preferente un catalizador
- 55

selectivo, que se definirá más adelante.

5 Se conocen las cargas a granel del catalizador, que están estructuradas con respecto a la actividad, en las cuales los catalizadores, que están situados en el lado de la entrada del gas, presentan una actividad reducida a favor de una mayor selectividad, por ejemplo por los documentos de patente que han sido citados al principio. En este caso, se entenderá por selectividad, la selectividad con relación a la suma del anhídrido del ácido ftálico y a todos los cuerpos con 8 átomos de carbono, que pueden ser oxidados a continuación para dar anhídrido del ácido ftálico. Estos catalizadores, que están dispuestos en el lado de entrada del gas son frecuentemente denominados "catalizadores selectivos", a diferencia de lo que ocurre en el caso de los "catalizadores activos", que están dispuestos en el lado de la salida del gas.

10 De manera preferente, la o las zonas de reacción, que están situadas en la posición extrema aguas arriba en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa y/o la zona de reacción que limita aguas arriba con zona de reacción, que está situada en la posición extrema aguas abajo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa, contienen catalizadores selectivos.

15 De manera preferente, la zona de reacción, que está situada en la posición extrema aguas abajo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa, contiene, al menos, un catalizador activo.

Los catalizadores selectivos típicos son

- a) uno o varios catalizadores, cuya masa activa comprende un óxido mixto multimetálico, que contiene plata, vanadio, y en caso dado, uno o varios metales promotores, especialmente que comprende un bronce de plata – óxido de vanadio,
- 20 b) uno o varios catalizadores a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio, siendo el contenido en metales alcalinos de la masa activa mayor o igual que un 0,12 % en peso y siendo el contenido en fósforo de la masa activa (calculado como P) menor o igual que un 0,20 % en peso, y
- c) las combinaciones de uno o de varios catalizadores de conformidad con la definición a), dada más arriba, y de uno o de varios catalizadores de conformidad con la definición b), dada más arriba.

25 Los catalizadores activos típicos son los catalizadores a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio, siendo el contenido en metales alcalinos de la masa activa menor o igual que un 0,20 % en peso. De manera opcional, la masa activa también puede contener fósforo; a título de ejemplo el contenido en fósforo de la masa activa es mayor o igual que un 0,12 % en peso. Los óxidos mixtos multimetálicos, que contienen plata, vanadio y, en caso dado, uno o varios metales promotores, así como los bronce de plata- óxido de vanadio y su obtención, son en sí conocidos, por ejemplo por las publicaciones WO 00/27753, WO 01/85337 y WO 2005/012216. Se entenderá por bronce de plata – óxido de vanadio, aquellos compuestos de plata – óxido de vanadio con una relación atómica Ag : V menor que 1. En general, se trata de cuerpos sólidos, de tipo óxido, semiconductores o metálicamente conductores, que cristalizan, de manera preferente, con estructuras estratificadas o con estructuras en forma de túnel, estando presente el vanadio en la red fundamental [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] parcialmente reducido como V(IV). Los bronce de plata – óxido de vanadio se forman por encima de los 200°C, de manera especial a temperaturas situadas por encima de los 300°C, por medio de la descomposición de los óxidos mixtos multimetálicos.

Son adecuados, por ejemplo, aquellos óxidos mixtos multimetálicos de la fórmula general I



en la que

- 40 a) tiene un valor comprendido entre 0,3 y 1,9,
- M<sup>1</sup> significa, al menos, un metal elegido entre los metales alcalinos y los metales alcalinos térreos, Bi, Tl, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, Mo, Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru y/o Rh,
- c) tiene un valor comprendido entre 0 y 0,5, debiéndose cumplir la condición (a-c) ≥ 0,1,
- 45 d) significa un valor que se determina por medio de la valencia y de la frecuencia de los elementos que son diferentes del oxígeno en la fórmula I, y
- e) tiene un valor comprendido entre 0 y 20, de manera preferente comprendido entre 0 y 5.

En el óxido multimetálico de la fórmula I, la variable a tiene, de manera preferente, un valor comprendido entre 0,5 y 1,0 y, de manera especialmente preferente, tiene un valor comprendido entre 0,6 y 0,7, el valor de la variable b está comprendido, de manera preferente, entre 0 y 0,1, y el valor de la variable c está comprendido, de manera preferente, entre 0,005 y 0,2, de manera especial está comprendido entre 0,01 y 0,1.

- 5 El índice d se determina a partir de la valencia y de la frecuencia de los elementos, que son diferentes del oxígeno, contenidos en el óxido multimetálico de la fórmula I. El índice e, que es una medida para el contenido en agua, está comprendido de manera preferente entre 0 y 5.

De manera preferente, M<sup>1</sup> significa Na, K, Rb, Tl, Ni, W, Co, Fe, Mo, Nb, Zn, Ce y Mn.

Son especialmente preferentes los óxidos multimetálicos de la fórmula general la



en la que

- a tiene un valor comprendido entre 0,6 y 0,9,  
 d tiene el significado que ha sido indicado más arriba,  
 e tiene un valor comprendido entre 0 y 5.

- 15 Para llevar a cabo la obtención de los óxidos multimetálicos se calienta, en general, una suspensión de pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) con la solución de un compuesto de plata así, en caso dado, con una solución de un compuesto del componente metálico M<sup>1</sup> y de un compuesto de Q. De manera preferente es empleada el agua como disolvente para esta reacción. A título de sal de plata es empleado de manera preferente el nitrato de plata, siendo posible igualmente el empleo de otras sales de plata solubles, por ejemplo el acetato de plata, el perclorato de plata o el fluoruro de plata.

- 20 A título de sales del componente metálico M<sup>1</sup> se eligen por regla general aquellas que sean solubles en el disolvente empleado. Cuando se utilice el agua como disolvente para llevar a cabo la obtención de los óxidos multimetálicos, de conformidad con la invención, podrán ser empleados, por ejemplo, los percloratos o los carboxilatos, de manera especial los acetatos, del componente metálico M<sup>1</sup>. De manera preferente son empleados los nitratos del componente metálico correspondiente M<sup>1</sup>.

- 25 De conformidad con la composición química deseada para el óxido multimetálico de la fórmula I, se harán reaccionar entre sí, para llevar a cabo su obtención, las cantidades que se deducen a partir de a y de c de la fórmula I, de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, del compuesto de plata así como del compuesto del componente metálico M<sup>1</sup>. El óxido multimetálico, que se forma de este modo, puede ser aislado a partir de la mezcla de la reacción y puede ser almacenado hasta su utilización ulterior. De manera especialmente ventajosa, el aislamiento de la suspensión obtenida del óxido multimetálico se lleva a cabo por medio de un secado por pulverización. El polvo, que ha sido secado por pulverización, se aplica superficialmente, a continuación, sobre un soporte inerte.

- 30 Los catalizadores a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio contienen pentóxido de vanadio, junto al dióxido de titanio (en forma de su modificación anatasa). Los catalizadores típicos a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio y su obtención están descritos en la publicación DE 198 23 262.

- 35 De manera preferente, el catalizador a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio contiene, en estado calcinado, desde un 1 hasta un 20 % en peso de óxido de vanadio, calculado como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y desde un 80 hasta un 99 % en peso de dióxido de titanio, calculado como TiO<sub>2</sub>. Por otra parte, puede estar contenida una pluralidad de otros compuestos de tipo óxido, en pequeñas cantidades, que influyen sobre la actividad y sobre la selectividad del catalizador en calidad de promotores. A título de promotores, que disminuyen la actividad y que aumentan la selectividad, son empleados, por regla general, los metales alcalinos, tales como el cesio, el litio, el potasio y el rubidio y, de manera especial, el cesio.

- 40 A título de aditivos, que acrecientan la actividad, son empleados, por regla general, los compuestos del fósforo. En los catalizadores selectivos no son empleados compuestos de fósforo o, en todo caso, son empleadas pequeñas adiciones de compuestos de fósforo.

- 45 Por otra parte, los catalizadores a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio pueden contener compuestos de antimonio.

Los componentes son empleados en forma de sus óxidos o en forma de compuestos, que se transformen en óxidos por calentamiento o bien por calentamiento en presencia de oxígeno. A título de componentes de vanadio pueden ser empleados, individualmente o en forma de sus mezclas, los óxidos de vanadio o los compuestos de vanadio, que se transformen en óxidos de vanadio por calentamiento. De manejar preferente se emplean el  $V_2O_5$  o el  $NH_4VO_3$ . De igual modo, puede ser empleado de manera concomitante un agente reductor, tal como el ácido fórmico o el ácido oxálico, con objeto de reducir al compuesto de vanadio (V), al menos en parte, en vanadio (IV). Los (precursores) compuestos promotores adecuados son los correspondientes óxidos o los compuestos que se transformen en óxidos por calentamiento, tales como los sulfatos, lo nitrato, los carbonatos. A título de ejemplo son adecuados el  $Na_2CO_3$ , el  $K_2O$   $Cs_2O$ , el  $Cs_2CO_3$ , el  $Cs_2SO_4$ , el  $P_2O_5$ , el  $(NH_4)_2HPO_4$ , el  $Sb_2O_3$ .

Para llevar a cabo la formación de la masa activa se prepara, en general, una suspensión acuosa del compuesto del componente de vanadio, del dióxido de titanio así como de los (precursores) compuestos promotores en cantidades adecuadas y la suspensión se agita hasta que se alcance una homogeneización suficiente. La suspensión puede ser secada a continuación por pulverización o puede ser empleada como tal para llevar a cabo el recubrimiento.

En general, los catalizadores, que son empleados en el procedimiento de conformidad con la invención, están constituidos por catalizadores de corteza, en los cuales la masa catalíticamente activa es aplicada superficialmente, en forma de corteza, sobre un soporte inerte. El espesor de la capa de la masa catalíticamente activa está situado, por regla general, en el intervalo comprendido entre 0,02 y 0,2 mm, de manera preferente está situado en el intervalo comprendido entre 0,05 y 0,1 mm. En general, los catalizadores presentan una capa de masa activa, que está aplicada en forma de corteza, con una composición química esencialmente homogénea. A título de materiales de soporte inertes pueden ser empleados prácticamente todos los materiales de soporte conocidos, por ejemplo el cuarzo ( $SiO_2$ ), la porcelana, el óxido de magnesio, el dióxido de estaño, el carburo de silicio, el rutilo, la arcilla ( $Al_2O_3$ ), los aluminosilicatos, la esteatita (silicato de magnesio), el silicato de circonio, el silicato de cerio o las mezclas de estos materiales de soporte. Por regla general, el material de soporte no es poroso. A título de materiales de soporte ventajosos deben señalarse, de manera especial, la esteatita y el carburo de silicio. En general, la forma del material de soporte no es crítica. A título de ejemplo pueden ser empleados soportes para catalizador en forma de esferas, de anillos, de tabletas, de espirales, de tubos, de cuerpos extruidos o de gravilla. Las dimensiones de estos soportes del catalizador corresponden a las de los soportes de los catalizadores, que son empleados usualmente para llevar a cabo la obtención de catalizadores de corteza para la oxidación parcial en fase gaseosa de los hidrocarburos aromáticos. De manera preferente se empleará la esteatita en forma de esferas con un diámetro comprendido entre 3 y 6 mm o en forma de anillos con un diámetro externo comprendido entre 5 y 9 mm y con una longitud comprendida entre 4 y 7 mm.

La aplicación superficial de la capa de la masa activa sobre el soporte puede llevarse a cabo según cualquiera de los procedimientos, en sí conocidos, por ejemplo por medio de la aplicación superficial por pulverización de soluciones o de suspensiones en el tambor grajeador o por medio del revestimiento con una solución o con una suspensión en un lecho fluidizado. En este caso pueden aportarse a la masa catalíticamente activa aglutinantes orgánicos, de manera preferente copolímeros, de manera ventajosa en forma de una dispersión acuosa, de acetato de vinilo/ laurato de vinilo, de acetato de vinilo / acrilato, de estireno / acrilato, de acetato de vinilo / maleato, de acetato de vinilo / etileno así como de la hidroxietilcelulosa, siendo empleadas de manera ventajosa cantidades del aglutinante situadas en el intervalo comprendido entre un 3 y un 20 % en peso, referido al contenido en materia sólida de la solución de los componentes de la masa activa. Los agentes aglutinantes aplicados superficialmente se queman en el transcurso de un breve espacio de tiempo, después de la carga del catalizador y de la puesta en marcha del reactor. De manera adicional, el aporte de aglutinantes tiene la ventaja de que la masa activa se adhiere perfectamente sobre el soporte de tal manera, que se facilitan el transporte y la carga del catalizador.

El producto intermedio de la reacción, en estado gaseoso, que abandona el reactor principal, es conducido hasta un reactor secundario. Este producto constituye la única alimentación para el reactor secundario, es decir que no se añaden al producto intermedio de la reacción gases, tales como aire fresco o aire de escape, ni tampoco o-xileno.

A título de reactor secundario entran en consideración todos los reactores que sean adecuados para llevar a cabo la realización de reacciones en fase gaseosa con catálisis heterogénea, de manera especial los reactores de lecho fijo con una carga a granel del catalizador dispuesta de forma fija, los reactores con haz de tubos, los reactores con cuerpos en forma de panel de abeja monolíticos recubiertos con el catalizador y similares. Puede tratarse de formas de construcción verticales u horizontales; los reactores verticales pueden recibir el flujo desde la parte superior o desde la parte inferior.

En la mayoría de los casos es preferente refrigerar al producto intermedio de la reacción, que sale del reactor principal, como paso previo a su entrada en el reactor secundario, por medio de una etapa de refrigeración adecuada. De manera preferente, la diferencia entre la temperatura de salida del reactor principal y la temperatura de entrada en el reactor secundario toma un valor en este caso de 5°C como mínimo, de manera especial toma un valor de 10°C como mínimo. La potencia de la etapa de refrigeración se controla convenientemente en función de la concentración en o-xileno en el producto intermedio de la reacción y en función de la actividad del catalizador del reactor secundario de tal manera, que se maximizan el rendimiento y la pureza del anhídrido del ácido ftálico.

En este caso, el reactor principal, la etapa de refrigeración y el reactor secundario pueden estar dispuestos en aparatos independientes. Como etapas de refrigeración son adecuados los intercambiadores de calor indirecto, que están refrigerados con líquidos o los intercambiadores de calor gas-gas, por medio de los cuales puede someterse a un calentamiento previo al gas de la reacción, que es alimentado en el reactor principal.

5 Sin embargo, también pueden combinarse de manera alternativa en un solo aparato el reactor principal y la etapa de refrigeración o la etapa de refrigeración y el reactor secundario. A modo de ejemplo, la etapa de refrigeración puede estar configurada en forma de una prolongación directa de los tubos de reacción del reactor principal, que no están cargados con catalizador en la zona de la etapa de refrigeración y que son refrigerados por medio de un circuito cerrado independiente de un medio caloportador o con una corriente parcial del medio caloportador, que procede del refrigerador.

De la misma forma, pueden estar dispuestas en una sola carcasa las funciones del reactor principal, de una etapa de refrigeración y del reactor secundario, como se ha descrito en la publicación DE 101 44 857.

La forma de construcción del reactor secundario depende de su forma de funcionamiento. En una posible forma de realización se hace trabajar al reactor secundario de forma esencialmente adiabática.

15 En otra posible forma de realización se disipa por medio de una refrigeración indirecta con un medio caloportador, al menos, una parte del calor de la reacción, que se genera en el reactor secundario. Los medios caloportadores adecuados para el reactor secundario son los aceites caloportadores, las fusiones salinas, el aire o el agua. Pueden encontrarse procedimiento de refrigeración típicos en la solicitud de patente, con una prioridad más antigua, DE 10 2004 061770. Es especialmente preferente una forma de construcción según la cual el gas de la reacción recorre, en primer lugar, una capa adiabática de catalizador y, a continuación, recorre una capa de catalizador, cargada a granel entre paneles térmicos.

A título de catalizadores para el reactor secundario son empleados, de manera preferente, los catalizadores de corteza o los catalizadores de bolas, sobre cuyo núcleo, que está constituido por un material de soporte inerte, se han aplicado superficialmente una o varias capas constituidas por óxidos metálicos catalíticamente activos. En la publicación DE 198 23 262 pueden encontrarse los materiales de soporte típicos y los óxidos metálicos y los promotores, que son empleados de forma típica. De manera preferente, son empleados catalizadores, que sean diferentes de los catalizadores empleados en el reactor principal. De manera preferente, en el reactor secundario se emplea un catalizador a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio, siendo el contenido en metales alcalinos de la masa activa menor o igual que un 0,20 % en peso. De manera opcional, la masa activa contiene fósforo, siendo el contenido en fósforo de la masa activa, por ejemplo, mayor o igual que un 0,12 % en peso.

El reactor secundario se hace trabajar, de forma típica, a temperaturas del gas situadas en el intervalo comprendido entre 240 y 360°C, de manera especialmente preferente situadas en el intervalo comprendido entre 270 y 350°C. De manera preferente, la temperatura máxima del gas, que se presenta en el reactor secundario, es al menos 30°C, de manera preferente es al menos 40°C menor que la temperatura máxima del gas, que se presenta en el reactor principal.

En general, el gas de la reacción, que abandona el reactor secundario, es enfriado en un refrigerador para el gas producido y el anhídrido del ácido ftálico se separa de los gases calientes de la reacción, de manera usual, por medio de separadores del anhídrido del ácido ftálico, que trabajan de forma alternativa. De manera opcional, puede conectarse aguas arriba de los separadores un denominado separador de líquidos, lo cual es especialmente ventajoso en el caso de cargas elevadas.

El procedimiento de conformidad con la invención también puede ser extrapolado a la obtención de otros productos por medio de la oxidación catalítica en fase gaseosa, tal como por ejemplo el anhídrido del ácido ftálico a partir de la naftalina o de mezclas de o-xileno / naftalina, el ácido acrílico a partir del propeno, el anhídrido del ácido maleico a partir del benceno, del butano, del buteno o del butadieno, el ácido benzoico a partir del tolueno, etcétera.

45 La invención se explica con mayor detalle por medio de los ejemplos y de los ejemplos comparativos siguientes.

### **Ejemplos.**

#### **Obtención de los catalizadores.**

#### **Obtención del catalizador para el reactor principal I (catalizador selectivo).**

50 Al cabo de un agitación durante 18 horas, se aplican en un tambor grajeador, 236,6 g de una suspensión, que está constituida por 104,9 g de ácido oxálico, 39,4 g de pentóxido de vanadio, 17,0 g de óxido de antimonio, 2,87 g de sulfato de cesio, 3,15 g de dihidrógenofosfato de amonio, 149,0 g de formamida, 465,9 g de dióxido de titanio, de la

5 modificación anatasa, con una superficie BET de 20 m<sup>2</sup>/g, y 721,0 g de agua a 160°C, junto con 13,0 g de aglutinante orgánico sobre 1.400 g de anillos de esteatita con unas dimensiones de 8 x 6 x 5 mm (diámetro externo x altura x diámetro interno). En una segunda etapa se recubren los anillos, que han sido recubiertos de este modo, con 236,2 g de una segunda suspensión, que había sido agitada previamente también durante 18 horas, constituida por 56,7 g de ácido oxálico, 21,0 g de pentóxido de vanadio, 2,87 g de sulfato de cesio, 198,0 formamida, 501,9 g de dióxido de titanio y 720,3 g de agua, junto con 12,8 g de aglutinante orgánico.

Después de la calcinación del catalizador durante una hora a 450°C, asciende a un 9,3 % la masa activa aplicada superficialmente sobre los anillos de esteatita. La composición de la masa activa está formada por un 5,75 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un 1,6 % de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 0,40 % de Cs, un 0,08 % de P, siendo el resto TiO<sub>2</sub>.

#### 10 **Obtención del catalizador para el reactor principal II (catalizador activo).**

15 Al cabo de una agitación durante 18 horas, se aplican superficialmente en un tambor grajeador, 538,0 g de una suspensión, constituida por 106,4 g de ácido oxálico, 39,4 g de pentóxido de vanadio, 17,0 g de óxido de antimonio, 0,63 g de sulfato de cesio, 3,35 g dihidrógenofosfato de amonio, 149,6 g de formamida, 467,5 g de dióxido de titanio, de la modificación anatasa, con una superficie BET de 20 m<sup>2</sup>/g, y 719,1 g de agua a 160°C, sobre 1.400 g de anillos de esteatita con unas dimensiones de 8 x 6 x 5 mm (diámetro externo x altura x diámetro interno).

Después de la calcinación del el catalizador durante una hora a 450°C, asciende a un 10,5 % la masa activa aplicada superficialmente sobre los anillos de esteatita. La composición de la masa activa está formada por un 7,5 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un 3,2 % de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 0,09 % de Cs, un 0,17 % de P, siendo el resto TiO<sub>2</sub>.

#### **Obtención del catalizador para el reactor secundario.**

20 Al cabo de una agitación durante 18 horas, se aplican superficialmente en un tambor grajeador, 540,2 g de una suspensión, constituida por 105,5 g de ácido oxálico, 39,4 g de pentóxido de vanadio, 17,0 g de óxido de antimonio, 0,29 g de sulfato de cesio, 8,9 g dihidrógenofosfato de amonio, 149,0 g de formamida, 467,0 g de dióxido de titanio, de la modificación anatasa, con una superficie BET de 20 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, y 720,5 g de agua a 160°C sobre 1.400 g de anillos de esteatita con unas dimensiones de 8 x 6 x 5 mm (diámetro externo x altura x diámetro interno).

25 Después de la calcinación del el catalizador durante una hora a 450°C, asciende a un 10,6 % la masa activa aplicada superficialmente sobre los anillos de esteatita. La composición de la masa activa está formada por un 7,5 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un 3,2 % de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 0,04 % de Cs, un 0,41 % de P, siendo el resto TiO<sub>2</sub>.

#### **Ejemplos 1 a 7.**

30 Como reactor principal se emplea un reactor con haz de tubos con 99 tubos normales y con 2 tubos térmicos. Los tubos normales tenían una anchura de luz de 25 mm, los tubos térmicos tenían una anchura de luz de 29 mm con casquillos (diámetro 10 mm) con multielementos montados 30 veces con puntos para llevar a cabo la medición de la temperatura a una distancia de 10 cm o con elementos para llevar a cabo la toma de muestras, de conformidad con la publicación DE 101 10 847. Se cargaron, desde abajo hacia arriba, 101 cm de catalizador para el reactor principal II y, a continuación, 229 cm de catalizador para el reactor principal I en cada uno de los tubos de hierro, con una longitud de 360 cm. Se tomaron precauciones por medio de la compensación de la presión para que reinase la misma presión de entrada en cada entrada tubular. En caso dado, se aportó en los 99 tubos normales además un poco de catalizador para el reactor principal I o se descargó por aspiración; en los dos tubos térmicos se consiguió la compensación de la presión por medio del aporte de material inerte en forma de bolas de esteatita y de gravilla de cuarzo. Los tubos de hierro estaban rodeados por una fusión salina con objeto de llevar a cabo la regulación de la temperatura, cuya fusión salina se encontraba en dos baños salinos independientes. El baño salino inferior (baño salino B) rodeaba a los tubos desde la plataforma inferior de los tubos hasta una altura de 140 cm, el baño salino superior (baño salino A) rodeaba a los tubos desde la altura de 140 cm hasta la plataforma superior de los tubos.

45 El reactor secundario (diámetro interno 45 cm, altura aproximadamente 100 cm) estaba equipado a una altura de 90 cm aproximadamente con serpentines de refrigeración (diámetro 12 mm, distancia entre los serpentines de refrigeración 30 mm aproximadamente), que en la parte inferior fueron presurizados con aire, a la temperatura ambiente, como medio de refrigeración. El reactor secundario se cargó con el catalizador para el reactor secundario hasta una altura de carga de 65 cm.

50 Para el funcionamiento de la instalación se condujo a través del reactor principal, desde arriba hacia abajo, una mezcla de aire / o-xileno a una temperatura de entrada en el reactor principal situada en el intervalo comprendido aproximadamente entre 200 y 205°C, a continuación se enfrió en un intercambiador de calor hasta una determinada temperatura de entrada en el reactor secundario y, a continuación, se condujo desde arriba hacia abajo, a través del reactor secundario. El o-xileno empleado tenía una pureza situada en el intervalo comprendido entre un 98,5 y un 99,0 % en peso. La refrigeración con aire en la parte inferior del reactor secundario se llevó a cabo sobre una altura

de 47 cm (ejemplos 1, 4, 6 y 7) o bien de 53 cm (ejemplos 2, 3 y 5) de tal manera, que se ajustase una determinada temperatura en la carga a granel del catalizador, que se midió a una distancia situada a 10 cm por encima de la salida del reactor secundario.

5 Al cabo de un tiempo, usual por regla general, de funcionamiento a plena marcha del catalizador para el reactor principal, pudieron ser obtenidos los resultados que están indicados en la tabla 1.

**Ejemplo 8.**

La conducción del ensayo se llevó a cabo de manera correspondiente a la forma que ha sido indicada en el caso de los ejemplos 1 a 7 pero haciéndose trabajar el reactor secundario, sin embargo, de forma adiabática, es decir que no se introdujo aire a través de los serpentines de refrigeración. Los resultados están representados en la tabla 1.

10 **Ejemplos comparativos 1 a 9.**

La conducción del ensayo se llevó a cabo de manera correspondiente a la forma que ha sido indicada en el caso de los ejemplos 1 a 7 pero, el reactor secundario se hizo trabar, sin embargo, de forma adiabática y se hicieron trabajar los dos baños salinos del reactor principal se hicieron trabajar de manera esencial a la misma temperatura. Los resultados están indicados en la tabla 2.

15 En las tablas significa:

Día de marcha = día de funcionamiento a partir de la primera puesta en marcha Start-up del catalizador para el reactor principal;

Baño salino A = temperatura del baño salino correspondiente al baño salino situado hacia la entrada del reactor;

Baño salino B = temperatura del baño salino correspondiente al baño salino situado hacia la salida del reactor;

20 o-xileno salida HR, o-tolilaldeído salida HR o bien ftalida salida HR = contenido en o-xileno, en o-tolilaldeído y respectivamente en ftalida en % en peso de los componentes orgánicos del gas producido en bruto a la salida del reactor principal;

25 o-xileno salida NR, o-tolilaldeído salida NR o bien ftalida salida NR = contenido en o-xileno, en o-tolilaldeído y respectivamente en ftalida en % en peso de los componentes orgánicos del gas en bruto producido a la salida del reactor secundario;

Rendimiento PSA salida NR = rendimiento en PSA en % en peso con relación al o-xileno al 100 % a partir del análisis del gas producido en bruto a la salida del reactor secundario.

Tabla 1: resultado de los ejemplos 1 a 8

Ejemplo	Día de marcha	o-Xileno [g/Nm <sup>3</sup> ]	Aire [Nm <sup>3</sup> /h tubo]	Temperatura baño salino A baño salino B [°C]	Temperatura NR en la carga a granel del catalizador [°C]	o-xileno salida HR [% en peso]	o-Toluidido salida HR [% en peso]	Ftalida salida HR [% en peso]	Rendimiento PSA salida NR [m/m- %]
1	231	80,0	3,8	345,5	320	0,77	0,38	0,41	115,7
2	323	80,0	3,8	345,6	320	0,73	0,37	0,40	115,8
3	233	80,0	3,8	345,6	324	0,67	0,34	0,38	115,5
4	235	80,0	3,8	345,6	320	0,85	0,39	0,41	115,4
5	239	80,0	3,8	345,6	324	0,76	0,37	0,40	115,5
6	253	80,0	3,8	345,6	320	1,08	0,47	0,50	116,3
7	255	80,0	3,8	345,6	320	0,67	0,34	0,37	115,7
8	240	80,0	3,8	345,5	320	1,09	0,46	0,49	115,3
				339,0	340	0,01	0,02	0,04	

Tabla 2: resultado de los ejemplos comparativos 1 a 9.

Ejemplo comparativo	Día de marcha	o-Xileno [g/Nm <sup>3</sup> ]	Aire [Nm <sup>3</sup> /h tubo]	Temperatura baño salino A baño salino B [°C]	Temperatura entrada NR en la carga a granel del catalizador [°C]	o-Xileno salida HR [% en peso]	o-Tolilaldeído salida HR [% en peso]	Ftalida salida HR [% en peso]	Rendimiento salida NR [m/m- %]	PSA
1	148	60,5	3,8	354,0	284	0,02	0,02	0,01	113,4	
				353,9	287	0,01	0,01	0,00		
2	151	63,5	3,8	351,0	284	0,00	0,03	0,03	114,2	
				351,0	287	0,01	0,01	0,00		
3	154	71,0	3,8	348,0	284	0,02	0,05	0,06	114,5	
				348,0	287	0,01	0,02	0,01		
4	156	76,8	3,8	346,0	284	0,05	0,09	0,11	114,3	
				346,0	287	0,00	0,03	0,02		
5	157	80,0	3,8	345,0	284	0,10	0,14	0,17	114,1	
				345,1	288	0,00	0,04	0,06		
6	226	80,0	3,8	345,7	293	0,01	0,02	0,02	114,2	
				345,8	291	0,00	0,02	0,01		
7	247	80,0	3,8	346,5	274	0,10	0,11	0,14	114,9	
				346,5	280	0,00	0,02	0,03		
8	248	80,0	3,8	346,5	274	0,10	0,11	0,14	114,6	
				346,5	280	0,00	0,02	0,02		
9	270	79,9	3,8	346,7	274	0,07	0,09	0,13	114,5	
				346,7	280	0,00	0,02	0,02		

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de anhídrido del ácido ftálico por medio de la oxidación catalítica en fase gaseosa de o-xileno, según el cual se conduce una mezcla gaseosa de o-xileno y de un gas que contiene oxígeno en un reactor principal a través de, al menos, dos zonas de reacción, que pueden ser termostatadas independientemente entre sí y se transforma en un producto intermedio de la reacción gaseosa, que contiene o-xileno no convertido, productos de la suboxidación del anhídrido del ácido ftálico y anhídrido del ácido ftálico y el producto intermedio de la reacción se alimenta a un reactor secundario, caracterizado porque la temperatura de las zonas de reacción del reactor principal se regulan de tal manera, que la concentración en o-xileno no convertido en el producto intermedio de la reacción sea, al menos, de un 0,5 % en peso, referido al peso de los componentes orgánicos en el producto intermedio de la reacción.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la suma de las concentraciones de los productos de suboxidación del anhídrido del ácido ftálico en el producto intermedio de la reacción toma un valor de un 0,5 % en peso como mínimo.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la suma de las concentraciones del o-tolilaldeído y de la ftalida toma un valor de un 0,5 % en peso como mínimo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de o-tolilaldeído en el producto intermedio de la reacción toma un valor de un 0,25 % en peso como mínimo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración en ftalida en el producto intermedio de la reacción toma un valor de un 0,25 % en peso como mínimo.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que las zonas de reacción contienen catalizadores con actividad diferente.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la zona de reacción, que está situada en la posición extrema aguas abajo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa, contiene un catalizador con una actividad mayor que el de la zona de reacción situada en la posición limítrofe aguas arriba.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en el que la zona de reacción, que está situada en la posición extrema aguas abajo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa, contiene al menos un catalizador a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio, siendo el contenido en metales alcalinos de la masa activa menor o igual que un 0,20 % en peso.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la zona de reacción que limita aguas arriba con la zona de reacción, que está situada en la posición extrema aguas abajo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa, contiene catalizadores que se eligen entre
- a) uno o varios catalizadores, cuya masa activa comprende un óxido mixto multimetálico que contiene plata, vanadio, y en caso dado, uno o varios metales promotores
- 35 b) uno o varios catalizadores a base de óxido de vanadio y de dióxido de titanio, siendo el contenido en metales alcalinos de la masa activa mayor o igual que un 0,12 % en peso y siendo el contenido en fósforo de la masa activa menor o igual que un 0,20 % en peso, o
- c) una combinación formada por uno o de varios catalizadores según la definición a) indicada más arriba, y por uno o varios catalizadores según la definición b), indicada más arriba.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la zona de reacción, que está situada en la posición extrema aguas abajo, se hace trabajar a una temperatura más baja que la de la zona de reacción situada en la posición limítrofe aguas arriba.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se obtienen valores de medición para la concentración en o-xileno en el producto intermedio de la reacción y, a partir de los valores de medición, se forman intervenciones de regulación para la temperatura de las zonas de reacción en el reactor principal.
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga de o-xileno de la mezcla gaseosa, que es introducida en el reactor principal, toma un valor de 60 g/Nm<sup>3</sup> como mínimo.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una parte del calor de la

reacción, que se genera en el reactor secundario, es disipada por medio de una refrigeración indirecta con un medio caloportador.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactor secundario se hace trabajar de forma esencialmente adiabática.

5 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto intermedio de la reacción, que sale del reactor principal, es refrigerado como paso previo a la entrada en el reactor secundario.