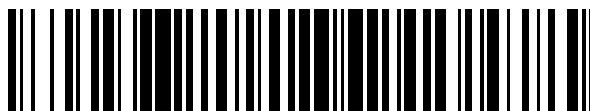


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 603**

51 Int. Cl.:

C07D 307/89 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2015 PCT/EP2015/058849**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO2015162227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2015 E 15719660 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 3008050**

54 Título: **Disposición de catalizador con grado optimizado de huecos para la preparación de anhídrido de ácido ftálico**

30 Prioridad:

24.04.2014 DE 102014005940

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.06.2017

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz , CH**

72 Inventor/es:

**RICHTER, OLIVER;
MESTL, GERHARD;
LESSER, DAVID;
MARX, ROBERT;
FROMM, NADINE;
SCHULZ, FELIX;
SCHINKE, PETER y
PITSCHI, WERNER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 617 603 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

Disposición de catalizador con grado optimizado de huecos para la preparación de anhídrido de ácido ftálico

5 El invento se refiere a una disposición de catalizador para la preparación de anhídrido de ácido ftálico por oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, que comprende un catalizador con un lado de entrada de gas para un gas educto y un lado de salida de gas para un gas producto, así como una primera capa de catalizador constituida a base de cuerpos de catalizador y por lo menos una segunda capa de catalizador constituida a base de cuerpos de catalizador, estando dispuesta la primera capa de catalizador junto al lado de entrada de gas y la segunda capa de catalizador siguiendo a la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas y siendo la longitud de la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas más pequeña que la longitud de la segunda capa de catalizador en la dirección de paso de gas, caracterizada por que la primera capa de catalizador tiene un grado de huecos que es más alto en comparación con el de la segunda capa de catalizador.

15 La producción a gran escala técnica de anhídrido de ácido ftálico se efectúa mediante una oxidación catalítica en fase gaseosa de orto-xileno y/o naftaleno. Con esta finalidad, un catalizador apropiado para la reacción, en general un catalizador que contiene vanadio, se pone a disposición en un reactor y un gas de reacción se conduce a través del catalizador. Preferiblemente, se utiliza como reactor un denominado reactor de haz de tubos, en el que un gran número de tubos están dispuestos paralelamente y alrededor de ellos circula un agente de refrigeración. Como agente de refrigeración se utiliza en general una masa fundida de sales, por ejemplo una mezcla eutéctica a base de NaNO_2 y KNO_3 . El catalizador se introduce en forma de cuerpos de catalizador y rellena los tubos. En el caso más sencillo se utiliza una carga a granel homogénea. Por encima de la carga a granel se conduce luego un gas de reacción, que es una mezcla constituida a base de un gas que contiene oxígeno, en la mayor parte de los casos aire, y del hidrocarburo que ha de ser oxidado, en la mayor parte de los casos orto-xileno o naftaleno.

25 Hoy en día se utilizan, para la preparación de anhídrido de ácido ftálico unos catalizadores industriales, que están constituidos sobre la base de unas masas activas que contienen $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, las cuales son aplicadas como una capa sobre unos anillos de soporte – en la mayor parte de los casos de esteatita - . La oxidación del hidrocarburo es fuertemente exotérmica, de manera tal que, particularmente en la zona de la entrada en el reactor, se puede observar un fuerte desprendimiento de calor, que puede conducir a la oxidación total del hidrocarburo y a la desactivación del catalizador. Con el fin de evitar la pérdida de productividad que acompaña a este fenómeno, se ha pasado a utilizar unas cargas a granel estructuradas de catalizadores, es decir unas disposiciones de catalizadores, estando dispuestas una sobre otra dentro de los tubos unas capas de catalizadores que tienen diferente actividad.

30 Actualmente se utilizan la mayor parte de las veces unas cargas a granel de tres o cuatro capas de catalizador, estando dispuesta por el lado de la entrada en el reactor una primera capa de catalizador con una actividad relativamente baja, sobre la cual siguen luego unas capas de catalizador con una actividad que se eleva escalonadamente. La capa de catalizador con la actividad más alta está dispuesta por lo tanto en el el lado de la salida desde el reactor. Tales sistemas son conocidos por ejemplo a partir de los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 99/61434 A1, WO 99/61433 A1 o WO 2004/103944 A1

35 En los últimos tiempos se ha pasado a utilizar de manera acrecentada unos sistemas de catalizadores con cuatro o más capas, estando dispuesta, junto al lado de entrada en el reactor, en primer lugar una capa relativamente corta de un catalizador con actividad más alta. A esta capa con una actividad más alta le sigue una capa con una actividad más baja, la cual es seguida por otras capas, en las cuales aumenta de nuevo la actividad del catalizador. Tales sistemas de catalizadores son conocidos por ejemplo a partir de los documentos WO 2007/134849 A1 y WO 2011/032658 A1.

45 El documento WO 2006/092304 A1 describe la utilización de un catalizador que contiene por lo menos una primera capa de catalizador colocada más cerca del lado de entrada de gas, una segunda capa de catalizador colocada todavía más cercana a o junto al lado de salida de gas, para la preparación de anhídrido de ácido ftálico mediante una oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftaleno, teniendo las capas de catalizador preferiblemente en cada caso una masa activa que contiene TiO_2 , caracterizada por que la actividad catalítica de la primera capa de catalizador es más alta que la actividad catalítica de la segunda capa de catalizador. La actividad de la primera capa de catalizador puede ser ajustada mediante todas las medidas técnicas habituales para un experto, de manera tal que ella esté situada más alta que la actividad de la subsiguiente segunda capa de catalizador. De acuerdo con una forma preferida de realización, la actividad elevada de la primera capa de catalizador se puede conseguir por ejemplo mediante una elevación de la densidad a granel en la primera capa de catalizador, p.ej. mediante el empleo de otra distinta forma geométrica (anular) del cuerpo moldeado inerte utilizado.

55 El documento WO 2008/077791 A1 describe un procedimiento para la oxidación en fase gaseosa, en el que una corriente gaseosa, que comprende un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, se conduce a través de dos o más capas de catalizador. Además, este documento de publicación se refiere a un sistema de catalizador para la reacción en fase gaseosa mediando utilización de un colector previo. El producto aritmético del diámetro multiplicado por la altura, o el volumen de los anillos inertes y/o de catalizador antepuestos, es más pequeño que por lo menos una de las siguientes capas de catalizador, o el cociente del área de superficie por el volumen de los anillos de

catalizador inertes y/o de catalizadores antepuestos es mayor que el de por lo menos una de las siguientes capas de catalizador.

5 El documento de patente europea EP 0985648 A1 concierne a la oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos, en el que una mezcla gaseosa que comprende un gas que contiene oxígeno molecular y unos hidrocarburos, que pueden contener sustituyentes, se conduce a través de un lecho sólido de catalizador, y pone a disposición un procedimiento para la oxidación en fase gaseosa, que se lleva a cabo conduciendo una mezcla gaseosa de materiales en bruto a través de un lecho sólido de catalizador, en el que la proporción de espacios huecos de las capas de catalizador se va aumentando en una o más etapas en la dirección de la circulación a lo largo del flujo de la mezcla gaseosa de los materiales en bruto.

10 En el caso de la oxidación de orto-xileno y/o naftaleno, junto al producto valioso anhídrido de ácido ftálico, resulta todavía toda una serie de productos secundarios indeseados, que resultan mediante una oxidación incompleta o mediante una oxidación excesiva. Unos productos secundarios, que resultan mediante una oxidación incompleta, son principalmente orto-tolilaldehído y ftalida. Unos productos secundarios, que resultan mediante una oxidación excesiva, son principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono y anhídrido de ácido maleico, junto a cantidades más pequeñas de ácido benzoico y anhídrido de ácido citracónico. Se desea una selectividad lo más alta que sea posible de la oxidación para dar anhídrido de ácido ftálico con unas proporciones lo más pequeñas que sean posibles de productos secundarios en el producto final, entre ellos particularmente anhídrido de ácido maleico, simultáneamente con un grado alto de conversión del producto de partida.

15

20 Actualmente, se consiguen unas selectividades molares para anhídrido de ácido ftálico de hasta 83 % en moles. Con el fin de aumentar aún más la selectividad de la oxidación de orto-xileno o respectivamente de naftaleno para dar anhídrido de ácido ftálico, se pueden hacer variar diferentes parámetros del sistema de catalizador. Así, la composición del catalizador se puede hacer variar o también pueden serlo las propiedades de la carga a granel del catalizador. Para ello, se pueden hacer variar por ejemplo la disposición y la longitud de las capas individuales de catalizador.

25 El invento se basa en la misión de poner a punto una disposición de catalizador para la preparación de anhídrido de ácido ftálico por oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, que haga posible, en comparación con las disposiciones de catalizador conocidas a partir del estado de la técnica, un rendimiento elevado de anhídrido de ácido ftálico y la obtención de un anhídrido de ácido ftálico crudo con un grado de pureza más alto.

30 El problema planteado por la misión del invento se resuelve con una disposición de catalizador para la preparación de anhídrido de ácido ftálico mediante una oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, que comprende un reactor con un lado de entrada de gas para un gas educto y un lado de salida de gas para un gas producto así como una primera capa de catalizador constituida a base de cuerpos de catalizador y por lo menos una segunda capa de catalizador constituida a base de cuerpos de catalizador, estando dispuesta la primera capa de catalizador junto al lado de entrada de gas y la segunda capa de catalizador siguiendo a la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas, y siendo la longitud de la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas más pequeña que la longitud de la segunda capa de catalizador en la dirección de paso de gas, caracterizada por que la primera capa de catalizador tiene un grado más alto de huecos en comparación con la segunda capa de catalizador.

35

40 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en uno (o varios) reactor(es), teniendo el (los) reactor(es), preferiblemente la forma de tubos (tubos de reactor o tubos). Los orificios del reactor, típicamente los dos orificios del tubo de reactor, forman una entrada en el reactor para el gas educto así como una salida desde el reactor para el gas producto, de manera tal que se presentan un lado de entrada de gas, un lado de salida de gas y una dirección de paso de gas. El reactor es calentado p.ej. en un baño de sales a una temperatura situada entre 340°C y 450°C, formándose un perfil de temperaturas mediante la reacción exotérmica y mediante las diferentes capas de catalizador presentes eventualmente.

45 El reactor, que preferiblemente es de forma tubular, tiene en cada caso un diámetro (D), haciéndose referencia en el presente caso al diámetro interno del reactor. Preferiblemente, se escoge un diámetro (D) del reactor que está situado en el intervalo de 10 a 50 mm, más preferiblemente de 20 a 40 mm. Los reactores de forma tubular tienen una longitud de tubo (L), que se escoge asimismo en los intervalos usuales, tales como, p.ej., de 2 a 5 m. La longitud de tubo L corresponde en este caso a la proporción de la longitud del tubo de reactor, que está llena con los cuerpos de catalizador.

50

55 El reactor es llenado en cada caso con unos cuerpos de catalizador, que catalizan la oxidación en fase gaseosa del orto-xileno o naftaleno. Los cuerpos de catalizador se componen usualmente de un cuerpo de soporte inerte, que está cargado con una masa activa que contiene vanadio, es decir la masa que es activa catalíticamente. De acuerdo con el invento deben formarse por lo menos dos capas de catalizador, constituyendo una capa de catalizador una carga a granel uniforme de cuerpos de catalizador en el reactor. La dimensión de la carga a granel en el reactor en dirección axial o respectivamente en la dirección de paso de gas corresponde en este caso a la longitud L_x de la respectiva capa de catalizador x. Si el reactor está estructurado como un tubo dispuesto verticalmente, la longitud de

5 la respectiva capa de catalizador es equivalente a la altura de llenado de la respectiva capa de catalizador. El recuento de la capa de catalizador de orden x se efectúa desde el lado de entrada de gas en la dirección de paso de gas. Con el fin de llevar a cabo la reacción, se conducen a través del reactor p.ej. por hora desde arriba hacia abajo aproximadamente de 2 a 5 Nm³ (metros cúbicos en condiciones normales) de aire con una carga con 30 a 100 g de orto-xileno/Nm³ en el caso de una presión total de aproximadamente 1,2 - 1,6 bares. En general las consecutivas capas de catalizador se pueden suceder inmediatamente unas a otras, es decir pueden estar en contacto, o sino, p.ej., se pueden presentar separadas entre sí mediante una capa de cuerpos inertes.

10 La primera capa de catalizador está orientada hacia el lado de entrada de gas en el reactor, siguiéndola a continuación en la dirección de paso de gas se encuentra la por lo menos segunda capa de catalizador, que se compone de unos cuerpos de catalizador, que se diferencian de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador. Conforme al invento, la primera capa de catalizador tiene un grado de huecos más alto que el de la segunda capa de catalizador.

15 La primera capa de catalizador puede tener una longitud más pequeña que 1 m, preferentemente de 10 a 50 cm. Se prefiere que la primera capa de catalizador tenga una proporción de la longitud de un 5 a 25 %, de manera especialmente preferida de un 15 a 25 % de la longitud de tubo L.

La segunda capa de catalizador puede tener una longitud de 0,3 a 3 m preferentemente de 0,85 a 2 m, de manera especialmente preferida de 1 a 2 m. Se prefiere que la segunda capa de catalizador tenga una proporción de la longitud de un 15 a 60 %, particularmente de un 20 a 60 % o un 30 a 50 % de la longitud de tubo L.

20 A la segunda capa de catalizador le pueden seguir en la dirección de paso de gas otras capas de catalizador, p.ej. una tercera capa de catalizador, que sigue inmediatamente a la segunda capa de catalizador, y posiblemente una cuarta capa de catalizador, que sigue inmediatamente a la tercera capa de catalizador. Por regla general no se necesita, pero es posible, una correspondiente quinta capa de catalizador.

25 La tercera capa de catalizador puede tener una longitud más pequeña que 1 m, preferentemente de 50 a 70 cm. Se prefiere que la tercera capa de catalizador ocupe una proporción de la longitud de aproximadamente un 10 a 30 % de la longitud de tubo L, particularmente cuando, en el caso de la tercera capa de catalizador se trate de la última capa de catalizador, es decir la situada más próxima a la salida desde el reactor, se prefiere para la tercera capa de catalizador una proporción de la longitud de un 20 a 50 % de la longitud de tubo L.

30 La cuarta capa de catalizador puede tener una longitud de 30 a 150 cm, preferiblemente de 55 a 75 cm. Se prefiere que una tal cuarta capa de catalizador ocupe una proporción de la longitud de aproximadamente un 10 a 40 %, de modo particularmente preferido de un 10 a 30 % de la longitud de tubo L, particularmente cuando, en el caso de una cuarta capa de catalizador se trate de la última capa de catalizador, es decir la situada más próxima a la salida desde el reactor, se prefiere para la cuarta capa de catalizador una proporción de la longitud de un 15 a 25 % de la longitud de tubo L.

35 En otra forma de realización especialmente preferida, la proporción de la longitud en la longitud de tubo L de la primera capa de catalizador está entre un 15 y 25 %, la de la segunda capa de catalizador está entre un 20 y 50 %, la de la tercera capa de catalizador está entre un 20 y 50 % y la de la cuarta capa de catalizador entre un 15 y 25 %.

El grado de huecos LG como propiedad de una capa de catalizador se calcula de acuerdo con la ecuación 1 (Gl. 1).

$$\text{Gl.1:} \quad LG = 100 * (V_{KL} - V_{FK}) / V_{KL} = 100 * V_{LR} / V_{KL}$$

40 V_{KL} = volumen total de la capa de catalizador en el reactor, es decir $\pi * D^2/4 * L_x$ (L_x = longitud de la respectiva capa de catalizador x en la dirección de paso de gas, D = diámetro interno del reactor)
 V_{LR} = volumen del espacio vacío dentro de la capa llenada de catalizador
 V_{FK} = volumen de los cuerpos de catalizador de la capa llenada de catalizador.

45 Con el fin de formar el grado de huecos más alto en la primera capa de catalizador, los cuerpos de catalizador de la primera y la segunda capas de catalizador pueden diferenciarse en una o varias dimensiones geométricas y/o en su forma geométrica. Como formas geométricas se prefieren la forma cilíndrica y la forma anular. Las dimensiones geométricas, que corresponden p.ej. a la altura, a la longitud y a la anchura del cuerpo de catalizador, se escogen preferiblemente de tal manera que se establezca un volumen del cuerpo de catalizador que está situado en el intervalo de 0,05 a 0,5 cm³.

50 En el caso más sencillo, los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen la misma forma geométrica que la primera capa de catalizador, pero son más pequeños, es decir tienen más pequeñas dimensiones geométricas. Se prefiere la utilización como cuerpos de catalizador de unos anillos, que son más pequeños en la

ES 2 617 603 T3

segunda capa de catalizador que en la primera capa de catalizador. Sin embargo, el grado disminuido de huecos puede ser realizado también mediante mezclas de cuerpos de catalizador.

5 El grado de huecos en la primera capa de catalizador puede estar situado entre 62 y 70 %, preferiblemente entre 64 y 68 % y particularmente entre 65 y 66,5 %. La relación entre la longitud y el grado de huecos ($= 100 * (L_x / LG_x)$ [m]) puede estar situada para la primera capa de catalizador entre 0,3 m y 1,2 m, preferiblemente entre 0,5 y 0,7 m. Los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador tienen preferiblemente una relación del área de superficie / al volumen de 15 a 17 cm^{-1} .

10 El grado de huecos en la segunda capa de catalizador puede estar situado entre 60 y 68 %, preferiblemente entre 62 y 66 %, bajo la premisa de que el grado de huecos de la segunda capa de catalizador ha de ser más pequeño que el de la primera capa de catalizador. Particularmente, el grado de huecos puede estar situado entre 63 y menos que 65 %. La relación entre la longitud y el grado de huecos ($= 100 * (L_x / LG_x)$ [m]) puede estar situada para la segunda capa de catalizador entre 1,2 y 4,8 m, preferiblemente entre 2 y 2,6 m. Los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen preferiblemente una relación del área de superficie / al volumen mayor que 17 a 30 cm^{-1} .

15 Preferiblemente, la relación del área de superficie / al volumen se diferencia entre los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador y los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador en más que un 5 %, de modo más grandemente preferido en más que un 7 %.

20 Si a la segunda capa de catalizador le sigue una tercera capa de catalizador, entonces se prefiere que la tercera capa de catalizador tenga unos cuerpos de catalizador que presenten un grado de huecos, que sea diferente o respectivamente más alto que el de la segunda capa de catalizador. El grado de huecos en la tercera capa de catalizador puede estar situado entre 62 y 70 %, preferiblemente entre 64 y 68 % y particularmente entre 65 y 66,5 %, bajo la premisa de que el grado de huecos de la tercera capa de catalizador ha de ser más grande que el de la segunda capa de catalizador. Particularmente, se prefiere que la tercera capa de catalizador tenga unos cuerpos de catalizador que formen el mismo grado de huecos que el de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador. Esto se realiza preferentemente mediante el hecho de que los cuerpos de catalizador de la tercera capa de catalizador tienen la misma forma geométrica y las mismas dimensiones geométricas que las de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador. La relación entre la longitud y el grado de huecos ($= 100 * (L_x / LG_x)$ [m]) puede estar situada para la tercera capa de catalizador entre 0,45 y 1,80 m, preferiblemente entre 0,7 y 1,1 m.

30 Si a la tercera capa de catalizador le sigue una cuarta capa de catalizador, entonces se prefiere que la cuarta capa de catalizador tenga unos cuerpos de catalizador que formen el mismo grado de huecos que el de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador. Esto se realiza preferentemente mediante el hecho de que los cuerpos de catalizador de la cuarta capa de catalizador tienen la misma forma geométrica y las mismas dimensiones geométricas que las de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador. La relación entre la longitud y el grado de huecos ($= 100 * (L_x / LG_x)$) puede estar situada para la cuarta capa de catalizador entre 0,5 y 1,8 m, preferiblemente entre 0,8 y 1,2 m.

35 Los cuerpos de catalizador de las diferentes capas de catalizador se pueden diferenciar también en el contenido de masa activa. De acuerdo con una forma de realización, los cuerpos de catalizador tienen un contenido de masa activa comprendido entre 3 y 12 % en peso, preferentemente entre 4 y 10 % en peso, referido al peso total de los cuerpos de catalizador. Se prefiere que el contenido de masa activa de la primera capa de catalizador sea más alto que el de la segunda capa de catalizador. P.ej. el contenido de masa activa de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador puede estar situado entre 7 y 9 % en peso y el de la segunda capa de catalizador entre 4 y 7 % en peso, en cada caso referido al peso total de los cuerpos de catalizador. En lo referente a las tercera y cuarta capas de catalizador posiblemente siguientes, se prefiere que el contenido de masa activa m_A se aumente desde la segunda hasta la cuarta capa de catalizador, o que se aumente desde la segunda a la tercera capa de catalizador y permanezca igual desde la tercera a la cuarta capa de catalizador.

45 La masa activa puede contener, junto a vanadio, numerosos elementos promotores tales como por ejemplo metales alcalinos y/o alcalino-térreos, antimonio, fósforo, hierro, niobio, cobalto, molibdeno, plata, wolframio, estaño, plomo, zirconio, cobre, oro y/o bismuto así como unas mezclas de dos o más de los precedentes componentes. Los cuerpos de catalizador de las capas individuales se diferencian, en una forma de realización, en cuanto a la composición de su masa activa. La Tabla 1 proporciona una visión de conjunto para la composición típica de la masa activa.

Tabla 1: Típica composición de la masa activa

Componente	Típico contenido*
V ₂ O ₅	0,5 hasta 30 % en peso particularmente 1 hasta 30 % en peso
Sb ₂ O ₃ o Sb ₂ O ₅	0 hasta 10 % en peso
Cs	0 hasta 2 % en peso
P	0 hasta 5 % en peso
Nb	0 hasta 5 % en peso
Otros componentes, tales como Li, Na, K, Ba, W, Mo, Y, Ce, Mg, Sn, Bi, Fe, Ag, Co, Ni, Cu, Au, etc.	0 hasta 5 % en peso
TiO ₂	El resto hasta 100 % en peso

*Los datos porcentuales se refieren en cada caso al peso total de la masa activa.

5 La masa activa contiene preferiblemente de 5 a 15 % en peso de V₂O₅, de 0 a 5 % en peso de Sb₂O₃, de 0,2 a 0,75 % en peso de Cs, de 0 a 5 % en peso de Nb₂O₅, en cada caso referido al peso total de la masa activa. Junto a los precedentes componentes, el resto de la masa activa se compone total o esencialmente a base de TiO₂. Una tal masa activa se puede utilizar por ejemplo ventajosamente en los cuerpos de catalizador de la primera o la segunda capa de catalizador.

10 Preferentemente, los cuerpos de catalizador, dependiendo de la capa de catalizador de que se trate, tienen masas activas compuestas de manera diferente y/o las masas activas de las capas individuales de catalizador se diferencian en las propiedades físico-químicas. De acuerdo con una forma de realización, la superficie según BET del catalizador o respectivamente de la masa activa está situada entre 15 y aproximadamente 30 m²/g. Sin embargo, dependiendo de la capa de catalizador, la masa activa puede tener en cada caso una diferente superficie según BET p.ej. en los cuerpos de catalizador.

15 De acuerdo con una forma de realización preferida, en tal caso la superficie según BET de la masa activa de la primera capa de catalizador aumenta hasta la masa activa de la cuarta capa de catalizador. Unos apropiados intervalos para la superficie según BET son, por ejemplo, de 15 a 25 m²/g para la primera capa de catalizador, de 15 a 30 m²/g para la segunda capa de catalizador, de 15 a 30 m²/g para la tercera capa de catalizador y de 20 a 45 m²/g para la cuarta capa de catalizador.

20 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la masa activa de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador contiene entre 5 y 16 % en peso de V₂O₅, entre 0 y 5 % en peso de Sb₂O₃, entre 0,2 y 0,75 % en peso de Cs, entre 0 y 1 % en peso de P y entre 0 y 3 % en peso de Nb₂O₅, en cada caso referido al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa está compuesto a base de TiO₂ en por lo menos un 90 % en peso, preferiblemente en por lo menos un 95 % en peso, más preferiblemente en por lo menos un 98 % en peso, particularmente en por lo menos un 99 % en peso, más preferentemente en por lo menos un 99,5 % en peso, más particularmente en un 100 % en peso. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la superficie según BET del TiO₂ está situada en tal caso entre 15 y aproximadamente 25 m²/g.

30 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la masa activa de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador contiene entre 5 y 15 % en peso de V₂O₅, entre 0 y 5 % en peso de Sb₂O₃, entre 0,2 y 0,75 % en peso de Cs, entre 0 y 1 % en peso de P y entre 0 y 2 % en peso de Nb₂O₅, en cada caso referido al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa está compuesto a base de TiO₂ en por lo menos 90 % en peso, de manera preferida en por lo menos 95 % en peso, de manera más preferida en por lo menos 98 % en peso, particularmente en por lo menos 99 % en peso, de manera todavía más preferida en por lo menos 99,5 % en peso, particularmente en 100 % en peso. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la superficie según BET del TiO₂ está situada entre 15 y aproximadamente 45 m²/g.

35 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la masa activa de los cuerpos de catalizador de la tercera capa de catalizador contiene entre 5 y 15 % en peso de V₂O₅, entre 0 y 4 % en peso de Sb₂O₃, entre 0,05 y 0,5 % en peso de Cs, entre 0 y 1 % en peso de P y entre 0 y 2 % en peso de Nb₂O₅, en cada caso referido al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa está compuesto a base de TiO₂ en por lo menos 90 % en peso, de manera preferida en por lo menos 95 % en peso, de manera más preferida en por lo menos 98 % en peso, particularmente en por lo menos 99 % en peso, de manera todavía más preferida en por lo menos 99,5 % en peso, particularmente en 100 % en peso. En este caso, se prefiere que el TiO₂ tenga una superficie según BET situada entre 15 y 25 m²/g.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la masa activa del catalizador de la cuarta capa de catalizador contiene entre 5 y 25 % en peso de V_2O_5 , entre 0 y 5 % en peso de Sb_2O_3 , entre 0 y 0,2 % en peso de Cs, entre 0 y 2 % en peso de P y entre 0 y 1 % en peso de Nb_2O_5 , en cada caso referido al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa está compuesto a base de TiO_2 en por lo menos 90 % en peso, de manera preferida en por lo menos 95 % en peso, de manera más preferida en por lo menos 98 % en peso, particularmente en por lo menos 99 % en peso, de manera todavía más preferida en por lo menos 99,5 % en peso, particularmente en 100 % en peso. Siempre y cuando que la cuarta capa de catalizador constituya la (última) capa de catalizador situada junto al lado de salida de gas desde el reactor, en este caso se prefiere una superficie según BET del TiO_2 que es algo más alta que la del TiO_2 de las capas de catalizador situadas más cercanas al lado de entrada de gas.

Se prefiere que el TiO_2 de la masa activa de la cuarta capa de catalizador esté situado en el intervalo comprendido entre aproximadamente 15 y aproximadamente 45 m^2/g .

Por lo demás, los cuerpos de catalizador de las capas individuales de catalizador se diferencian en su actividad intrínseca, la diferente actividad intrínseca puede establecerse por ejemplo mediante una diferente composición de la masa activa. De acuerdo con el invento, se prefiere que los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador tengan una actividad intrínseca más alta que la de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador.

Por el concepto de la actividad intrínseca de un cuerpo de catalizador K_b se entiende la actividad de la masa activa para una determinada reacción en unas condiciones, en las que la reacción transcurre en una partícula de catalizador infinitésimamente pequeña y la reacción no es influenciada por la contigüidad. Tales condiciones corresponderían a un gradiente de temperaturas a lo largo del reactor de $0^\circ C$, a una infinita velocidad espacio-temporal del gas y a una infinita distancia entre las partículas de catalizador infinitésimamente pequeñas. Una tal actividad intrínseca se puede determinar, por ejemplo, por medio de una serie de ensayos, que hace posible extrapolar la actividad del cuerpo de catalizador en un estado que corresponde a un tal estado ideal (p.ej. extrapolación de los resultados de los ensayos a un grado de conversión de cero).

En el caso de la realización práctica de la determinación de la actividad intrínseca, de acuerdo con una forma de realización se procede de manera tal que se produce un cuerpo de catalizador con una determinada forma geométrica y un determinado contenido de masa activa. Además, se supone que la reacción de primer orden transcurre, independientemente del orden, con el que transcurre realmente la reacción. Este cuerpo de catalizador normalizado es luego diluido con cuerpos inertes hasta tanto que la diferencia de temperaturas entre los lados de entrada de gas y de salida de gas sea más pequeña que $25^\circ C$, preferentemente más pequeña que $10^\circ C$, que por lo tanto la reacción transcurra en condiciones casi isotérmicas, siendo la caída de presión a lo largo del reactor de menos que 30 mbar, preferentemente de menos que 10 mbar y siendo ajustado el grado de conversión a un valor situado en el intervalo de 65 a 95 %.

Para ello, el cuerpo de catalizador es diluido con cuerpos inertes. La forma geométrica de los cuerpos de catalizador y la de los cuerpos inertes se escoge de tal manera que se lleve a realidad la pequeña caída de presión exigida. La relación de los cuerpos inertes a los cuerpos de catalizador se escoge de manera tal que se alcance el grado de conversión exigido y al mismo tiempo el desprendimiento de calor sea tan pequeño que se mantenga la pequeña diferencia de temperaturas exigida entre la entrada de gas y la salida de gas. Referido al volumen, que se establece a partir de la densidad a granel de los cuerpos de catalizador o respectivamente de los cuerpos inertes, se escoge una relación de cuerpos de catalizador a cuerpos inertes de 1 : 5 hasta 1 : 10. Las dimensiones del reactor de ensayo se escogen, según sea la reacción considerada, entre 1 y 6 m para la longitud y entre 18 y 32 mm para el diámetro del reactor. En el caso de unas reacciones rápidas se escoge una longitud corta, mientras que para unas reacciones que transcurren lentamente se necesita un mayor tramo de reacción, con el fin de conseguir los grados de conversión exigidos.

Se mide entonces, en el caso de determinadas velocidades espacio-temporal y en el caso de diferentes temperaturas determinadas, el grado de la conversión de la reacción, que es catalizada por la masa activa del cuerpo de catalizador. A partir de los grados de conversión se puede entonces calcular la constante de actividad referida a la masa activa A^* del catalizador en dependencia del grado de conversión según la ecuación Gl. 2:

Gl. 2:

$$A^* = \frac{[GHSV \times -1 \times \ln(1 - U)]}{[m_{Aktivmasse}]}$$

En el presente caso, significan

A^* : Constante de actividad de la masa activa, referida a la masa activa en el caso de una temperatura y una GHSV determinadas

GHSV: Velocidad espacio – temporal [h^{-1}]

$m_{Aktivmasse}$: Cantidad de la masa activa incorporada en el reactor

U: Grado de conversión del educto, calculándose U según la ecuación Gl. 3:

Gl. 3:

$$U = \frac{M_{\text{rein}} - M_{\text{raus}}}{M_{\text{rein}}}$$

M_{rein} : Cantidad de educto [moles] que se aporta al relleno de catalizador

M_{raus} : Cantidad de educto [moles] que abandona el relleno de catalizador

5 A partir de las constantes de actividad A' referidas a la masa activa que se han determinado en función del grado de conversión U , se determina entonces, por extrapolación lineal hasta un grado de conversión de cero, la actividad intrínseca A_{ib} del catalizador. Los grados de conversión que se han de ajustar para la extrapolación se escogen de manera tal que éstos se sitúen en la zona lineal de la dependencia de la constante de actividad referida a la masa activa con respecto del grado de conversión (p.ej. un grado de conversión entre 60 % y 90 %).

10 Durante el servicio de la disposición de catalizador conforme al invento se forma un perfil de temperaturas. Se prefiere en tal caso que el perfil de temperaturas sea de tal índole que, en el caso de la oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, la temperatura máxima en la primera capa de catalizador sea más baja en 10 hasta 100 °C, de manera más preferida en 20 hasta 90 °C, de manera sumamente preferida en 30 hasta 70 °C que la que reina en la segunda capa de catalizador.

15 Si está presente una tercera capa de catalizador, entonces la actividad intrínseca de la tercera capa de catalizador es preferiblemente más alta que la de la segunda capa de catalizador. Preferiblemente, durante la reacción resulta un perfil de temperaturas que desciende desde la segunda capa de catalizador hasta la tercera capa de catalizador. Particularmente, el perfil de temperaturas es de tal índole que, en el caso de la oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos, la temperatura máxima en la tercera capa de catalizador sea más baja en 10 hasta 100 °C, de manera más preferida en 20 hasta 90 °C, de manera sumamente preferida en 30 hasta 70 °C que reina en la segunda capa de catalizador.

20 Si está presente una cuarta capa de catalizador, entonces la actividad intrínseca de la cuarta capa de catalizador es preferiblemente más alta que la tercera capa de catalizador. En este caso preferiblemente el perfil de temperaturas es descendente desde la segunda hasta la cuarta (y también hasta la tercera) capa de catalizador ($T_2 > T_3 > T_4$, en cada caso referido a la temperatura máxima en cada capa). Particularmente, el perfil de temperaturas es de tal índole que, en el caso de la oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos, la temperatura máxima en la cuarta capa de catalizador sea más baja en 10 hasta 100 °C, de manera más preferida en 20 hasta 90 °C, de manera sumamente preferida en 30 hasta 70 °C que en la segunda capa de catalizador y sea más baja en 1 hasta 50 °C, de manera más preferida en 5 hasta 25 °C, de manera sumamente preferida en 5 hasta 10 °C que en la tercera capa de catalizador

30 Se prefiere particularmente que la actividad intrínseca descienda desde la primera hasta la segunda capa de catalizador y luego suba desde la segunda hasta la cuarta capa de catalizador ($A_1 > A_2 < A_3 < A_4$, con A = actividad intrínseca de la masa activa en la respectiva capa). Se prefiere por lo demás que el perfil de temperaturas suba desde la primera hasta la segunda capa de catalizador, descienda desde la segunda hasta la cuarta capa de catalizador ($T_1 < T_2 > T_3 > T_4$, en cada caso referido a la temperatura máxima en cada capa) y se forme un máximo de temperatura en la segunda capa de catalizador.

35 Los cuerpos de catalizador se componen de un cuerpo de soporte inerte y de una masa activa aplicada sobre éste. Los cuerpos de catalizador de las capas de catalizador se producen de la manera usual, siendo aplicada una delgada capa de la masa activa sobre los cuerpos de soporte inertes. Para esto, se puede aplicar por atomización sobre los soportes inertes, por ejemplo, una suspensión de la masa activa o bien una solución o respectivamente suspensión de compuestos precursores, que pueden ser transformados en los componentes de la masa activa. Esto se puede efectuar, por ejemplo, a una temperatura de 80 a 200 °C en el lecho fluido. Sin embargo, la masa activa puede ser aplicada, por ejemplo, también en un tipo de tambor grageador sobre los soportes inertes.

45 Para el proceso de revestimiento, la solución o suspensión acuosa de unos componentes activos y de un agente aglutinante orgánico, preferiblemente un copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo, de acetato de vinilo y etileno o de estireno y un acrilato, se aplica por atomización a través de una o varias toberas sobre los soportes fluidizados calentados. Es especialmente favorable añadir el líquido de atomización en el sitio donde se presenta la más alta velocidad de los productos, con lo cual el material atomizado puede distribuirse uniformemente en el lecho. El proceso de atomización se prosigue hasta tanto que o bien se consuma la suspensión o haya sido aplicada sobre el soporte la cantidad necesaria de componentes activos. Como componentes activos se entienden unos componentes de la masa activa, en particular unos compuestos metálicos contenidos en la masa activa. Los componentes activos se pueden emplear en la forma de óxidos o en la forma de compuestos precursores. Como compuestos precursores se entienden unos compuestos que se pueden transformar, por ejemplo por calentamiento al aire, en los componentes de la masa activa, por lo tanto los óxidos. Unos apropiados compuestos precursores son por ejemplo nitratos, sulfatos, carbonatos, acetatos o cloruros de los metales.

De acuerdo con una forma de realización, la masa activa se aplica en un lecho fluidizado o lecho turbulento con ayuda de unos apropiados agentes aglutinantes, de manera tal que se produce un catalizador de cáscara. Unos apropiados agentes aglutinantes comprenden unos agentes aglutinantes orgánicos habituales para un experto, preferiblemente unos copolímeros, ventajosamente en forma de unas suspensiones acuosas de acetato de vinilo y laurato de vinilo, de acetato de vinilo y un acrilato, de estireno, de un acrilato, de acetato de vinilo y un maleato, así como de acetato de vinilo y etileno. Se prefiere especialmente un pegamento polimérico o copolimérico orgánico, particularmente un pegamento de un copolímero de acetato de vinilo como agente aglutinante. El agente aglutinante utilizado se añade en las cantidades usuales a la masa activa, por ejemplo con aproximadamente 10 a 20 % en peso, referido al contenido de materiales sólidos de la masa activa. Por ejemplo, se remite al documento EP 744214.

La determinación de la proporción del agente aglutinante se lleva a cabo calcinando los cuerpos de catalizador revestidos a 450 °C durante 7 h, con lo que se descompone térmicamente por completo el agente aglutinante orgánico. La proporción del agente aglutinante se determina a continuación de la calcinación según la ecuación Gl. 4:

Gl. 4:

$$A_B = \frac{M_E - M_A}{M_E} * 100\%$$

A_B = Proporción de agente aglutinante
 M_E = Pesaje inicial del catalizador antes de la calcinación
 M_A = Pesaje final del catalizador después de la calcinación

La caracterización físico-química de la masa activa (BET, analítica química) se lleva a cabo separando, después de la descomposición térmica del agente aglutinante, la masa activa por medios mecánicos mediante un tamiz con respecto de los anillos de soporte. La restante parte de la masa activa, que todavía está adherida a los anillos de soporte, se eliminó completamente mediante un tratamiento con ultrasonidos. Finalmente, los anillos de soporte lavados se secaron a 120 °C en un armario de desecación y se pesaron. La proporción de la masa activa se determina a continuación de acuerdo con la ecuación Gl. 5:

Gl. 5:

$$A_A = \frac{M_A - M_T}{M_A} * 100\%$$

A_A = Proporción de la masa activa
 M_A = Pesaje final del catalizador después de la calcinación
 M_T = Pesaje final de los anillos de soporte

La determinación de la superficie específica de los materiales se efectúa de acuerdo con el método BET según la norma DIN 66131. Una publicación del método BET se encuentra también en la cita de J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938). La muestra que se había de determinar se secó en un tubo de cuarzo a 350 °C en vacío. (F = 50 ml(min) durante 1,5 h) El reactor se enfrió luego a la temperatura ambiente, se aplicó un vacío y se sumergió en un recipiente de Dewar con nitrógeno líquido. La adsorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77 °K con un sistema de sorción RXM 100 (de Advanced Scientific Design, Inc.).

Ejemplos

Se llevaron a cabo unas mediciones catalíticas en unas disposiciones de catalizador de 4 capas constituidas a base de cuerpos de catalizador. Para la síntesis de los cuerpos de catalizador se utilizaron tres diferentes tipos de anillos de esteatita como cuerpos moldeados con las denominaciones Anillo 8x6x5, Anillo 7x7x4 y Anillo 6x5x4. La nomenclatura de las dimensiones geométricas de los anillos corresponde a diámetro externo (Da) [mm] x altura (H) [mm] x diámetro interno (Di) [mm]. Las dimensiones geométricas de los cuerpos moldeados no revestidos se establecen a partir de la Tabla 2. Los cuerpos moldeados no revestidos se introdujeron en un equipo de revestimiento y se revistieron homogéneamente con la masa activa. Durante el proceso de revestimiento, una suspensión acuosa de los componentes activos y de un agente aglutinante orgánico se aplica por atomización a través de varias toberas sobre los soportes fluidizados y calentados, hasta que se haya formado una capa de masa activa de aproximadamente 50 - 150 µm. La Tabla 3 muestra una visión de conjunto acerca de los cuerpos de catalizador utilizados y de la respectiva composición de la masa activa.

El grado de huecos LG de las capas de catalizador se calculó con la ecuación Gl. 6.

Gl. 6:

$$LG = \left[1 - \frac{\rho_{Schütt}}{\rho_{Kat}} \right] * 100\%$$

$\rho_{Schütt}$ = Densidad a granel de los cuerpos de catalizador [g/cm³]

ρ_{Kat} = Densidad aparente de los cuerpos de catalizador [g/cm³] (aprox. 2,5 g/cm³)

LG = grado de huecos [%]

5

Para la determinación de la densidad a granel, un tubo, que en su diámetro corresponde aproximadamente al diámetro interno del tubo de reactor (diámetro interno 2,7 cm), se llenó con el correspondiente catalizador en cada caso hasta una altura de llenado de 100,0 cm. Con el fin de garantizar un llenado uniforme, los cuerpos de catalizador se introdujeron individualizados en el tubo. Un llenado uniforme se pudo vigilar visualmente puesto que se utilizó un tubo de material sintético transparente. Después de un llenado exitoso, el tubo se vació completamente y la masa de los cuerpos de catalizador introducidos se determinó mediante una báscula. La densidad a granel de los cuerpos de catalizador se estableció a partir de ello según la siguiente Gl. 7 :

10

Gl. 7:

$$\rho_{Schütt} = \frac{m_{Kat}}{\pi \frac{d^2}{4} h}$$

15

$\rho_{Schütt}$: Densidad a granel de los cuerpos de catalizador [g/cm³]

m_{Kat} : Masa de los cuerpos de catalizador introducidos [g]

d: Diámetro interno del tubo [cm] = 2,7 cm

h: Altura de llenado del tubo [cm] = 100,0 cm

La densidad aparente se determinó tres veces para cada tipo de cuerpos de catalizador, con el fin de calcular a partir de ésta el valor medio aritmético utilizado seguidamente.

20

La densidad aparente (en inglés "Bulk-Density") de los cuerpos de catalizador corresponde al cociente de la masa total del cuerpo de catalizador (es decir inclusive la masa del anillo de esteatita y la masa activa aplicada sobre él) y el volumen total del cuerpo moldeado, tomando en consideración la superficie externa. El volumen total del cuerpo moldeado corresponde en este caso al volumen de los cuerpos moldeados, inclusive el volumen de los poros eventualmente presentes. La densidad aparente se determinó con ayuda de un porosímetro de mercurio, gracias a la propiedad del mercurio de no mojar las paredes de una muestra de material sólido, se necesita una presión, con el fin de atravesar los posibles poros en la muestra. De esta manera se puede determinar el volumen total, puesto que el sistema de muestra + mercurio está puesta bajo vacío, de manera tal que el mercurio no puede penetrar en el interior de los poros y entonces cubre exclusivamente a la superficie externa.

25

La densidad aparente de los diferentes cuerpos de catalizador de la Tabla 3 varía en torno a unos valores de < 0,05 g/cm³.

30

Para la formación de las capas de catalizador, los respectivos cuerpos de catalizador se cargaron dentro de un tubo enfriado por un baño de sales con un diámetro interno de 25 mm y una longitud de 4 m. Dentro del tubo se encontraba dispuesta centradamente una funda térmica de 3 mm con un elemento de tracción incorporado para la medición de la temperatura.

35

Para la realización de la medición catalítica se condujeron por hora a través del tubo desde arriba hacia abajo aproximadamente 3,7 a 4,0 Nm³ (metros cúbicos en condiciones normales) de aire con una carga de 30 a 100 g de orto-xileno/Nm³ de aire (pureza del orto-xileno > 98 %) a una presión total de aproximadamente 1.500 mbar. Las mediciones se llevaron a cabo en cada caso con una carga de aproximadamente 40 a 100 g de orto-xileno/Nm³ de aire y a unas temperaturas del baño de sales comprendida entre 350 y 390 °C.

El rendimiento de anhídrido de ácido ftálico se calculó con la ecuación Gl.8 :

$$\text{Gl. 8: } Y_{PA} = \left[139,52 - \left(800 * \frac{A+B}{E} \right) + (100 - F) - (1,25 * H) - (1,1 * G) \right]$$

A = CO₂ en la corriente de productos [% en volumen]

B = CO en la corriente de productos [% en volumen]

H = Anhídrido de ácido maleico en la corriente de productos [% en peso]

E = Carga con orto-xileno en la corriente de eductos [g/Nm³/h/tubo]

F = Pureza de orto-xileno del orto-xileno empleado [% en peso]

G = Deslizamiento de orto-xileno en relación con el orto-xileno empleado [% en peso]

Y_{PA} = Rendimiento de anhídrido de ácido ftálico (PSA) referido al peso total del orto-xileno empleado

Como puede verse a partir de la ecuación Gl.8, el rendimiento de anhídrido de ácido ftálico es directamente dependiente de la formación de los tres productos secundarios más importantes CO, CO₂ y anhídrido de ácido maleico.

Tabla 2: Dimensiones geométricas y propiedades de los cuerpos moldeados no revestidos

	Anillo 8x6x5	Anillo 7x7x4	Anillo 6x5x4
Diámetro externo x altura [cm ²]	0,48	0,28	0,30
Volumen [cm ³]	0,184	0,104	0,079
Área de superficie [cm ²]	3,063	1,901	1,885
Área de superficie/volumen [cm ⁻¹]	16,7	18,3	24,0
Volumen/área de superficie [cm]	0,060	0,055	0,042
Densidad aparente [g/cm ³]	2,61	2,61	2,61

Tabla 3: Cuerpos de catalizador utilizados

Denominación	Forma anular (Da x H x Di) ¹ [mm]	Proporción del agente aglutinante [% en peso] ³	Proporción de la masa activa [% en peso] ²	BET [m ² /g]	TiO ₂ [% en peso] ³	V ₂ O ₅ [% en peso] ³	Promotores [% en peso] ⁴
Ensayo comparativo 1							
A0	8x6x5	2,3	8,5	18	87,4	7,5	5,1
A1	8x6x5	2,3	8,5	18	87,4	7,5	5,1
A2	8x6x5	2,3	8,0	18	89,0	7,5	3,5
A3	8x6x5	2,3	8,0	27	90,6	9,0	0,4
Ensayo comparativo 2							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
B1	8x6x5	2,4	8,6	18	87,3	7,6	5,1
B2.1	8x6x5	2,4	8,0	18	89,1	7,4	3,5
B3.1	8x6x5	2,2	7,9	26	90,6	9,1	0,4
Ensayo conforme al invento 1							
B1	8x6x5	2,4	8,6	18	87,3	7,6	5,1
D1	6x5x4	2,3	5,3	19	84,7	7,2	8,1
B2.1	8x6x5	2,4	8,0	18	89,1	7,4	3,5
B3.2	8x6x5	2,4	7,9	25	90,2	9,4	0,4
Ensayo conforme al invento 2							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
E1	6x5x4	2,2	5,3	24	83,7	10,7	5,6
B2.1	8x6x5	2,4	8,0	18	89,1	7,4	3,5
B3.2	8x6x5	2,4	7,9	25	90,2	9,4	0,4
Ensayo conforme al invento 3							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
F1	7x7x4	2,2	5,3	27	83,0	10,6	5,6
B2.2	8x6x5	2,4	8,0	18	88,0	7,4	3,5
B3.1	8x6x5	2,2	7,9	26	90,6	9,1	0,4

¹ Da = Diámetro externo, H = Altura, Di = Diámetro interno

² Referido al peso total de los cuerpos de catalizador

³ Referido al peso total de la masa activa

⁴ Predominantemente Sb₂O₃ junto a proporciones menores de Nb₂O₅, P y Cs

Tabla 4: Parámetros de llenado del ensayo comparativo 1

Capa de catalizador x	Catalizador	Altura de llenado L _x	Densidad a granel	Densidad aparente	Grado de huecos, LG	Forma anular
		[cm]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	(Da x H x Di) [mm]
1	A0	40,9	0,92	2,623	65,1	8x6x5
2	A1	160,0	0,91	2,664	65,8	8x6x5
3	A2	60,9	0,91	2,622	65,3	8x6x5
4	A3	59,5	0,91	2,663	65,8	8x6x5

Tabla 5: Parámetros de llenado del ensayo comparativo 2

Capa de catalizador x	Catalizador	Altura de llenado L _x	Densidad a granel	Densidad aparente	Grado de huecos, LG	Forma anular
		[cm]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	(Da x H x Di) [mm]
1	B0	40,0	0,89	2,624	66,0	8x6x5
2	B1	135,3	0,91	2,610	65,2	8x6x5
3	B2.1	60,5	0,90	2,619	65,8	8x6x5
4	B3.1	64,9	0,92	2,643	65,2	8x6x5

5

Tabla 6: Parámetros de llenado del ensayo conforme al invento 1

Capa de catalizador x	Catalizador	Altura de llenado L _x	Densidad a granel	Densidad aparente	Grado de huecos, LG	Forma anular
		[cm]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	(Da x H x Di) [mm]
1	B1	39,8	0,84	2,610	65,2	8x6x5
2	D1	154,5	0,91	2,631	62,6	6x5x4
3	B2.1	60,5	0,84	2,619	65,8	8x6x5
4	B3.2	64,8	0,84	2,620	65,0	8x6x5

Tabla 7: Parámetros de llenado del ensayo conforme al invento 2

Capa de catalizador x	Catalizador	Altura de llenado L _x	Densidad a granel	Densidad aparente	Grado de huecos, LG	Forma anular
		[cm]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	(Da x H x Di) [mm]
1	B0	39,7	0,89	2,624	66,0	8x6x5
2	E1	155,3	0,96	2,693	64,5	6x5x4
3	B2.1	60,9	0,90	2,619	65,8	8x6x5
4	B3.2	64,3	0,92	2,620	65,0	8x6x5

Tabla 8: Parámetros de llenado del ensayo conforme al invento 3

Capa de catalizador x	Catalizador	Altura de llenado L _x	Densidad a granel	Densidad aparente	Grado de huecos, LG	Forma anular
		[cm]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]	(Da x H x Di) [mm]
1	B0	41,0	0,89	2,62	66,0	8x6x5
2	F1	155,0	0,93	2,60	64,1	7x7x4
3	B2.2	60,5	0,88	2,57	65,7	8x6x5
4	B3.1	64,5	0,92	2,64	65,2	8x6x5

10

Tabla 9: Rendimiento catalítico del ensayo comparativo 1

TOS	Corriente volumétrica de aire	Carga de orto-xileno	SBT	CO	CO ₂	MSA	orto-xileno	Rendimiento de PSA	(CO+CO ₂)/Carga
[h]	[Nm ³]	[g/Nm ³ /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] ¹	[% en volumen] ¹	[% en peso] ²	[% en peso] ²	[% en peso] ³	[% vol/g/Nm ³ /h/tubo]
178,6	4,0	33,7	379	0,337	0,781	5,0	0,01	108,7	0,0332
203,4	4,0	35,7	378	0,357	0,827	5,1	0,01	108,7	0,0332
705,1	4,0	46,3	371	0,465	1,115	4,9	0,02	108,0	0,0341
728,7	4,0	48,3	370	0,487	1,193	5,0	0,02	107,5	0,0348
752,2	4,0	48,3	370	0,490	1,137	5,0	0,02	108,3	0,0337
2821,4	4,0	79,9	359	0,749	1,785	4,5	0,03	110,5	0,0317
2847,0	4,0	79,9	360	0,752	1,798	4,5	0,03	110,3	0,0319
2867,2	4,0	81,4	360	0,757	1,810	4,5	0,03	110,7	0,0315

Tabla 10: Rendimiento catalítico del ensayo comparativo 2

TOS	Corriente volumétrica de aire	Carga de orto-xileno	SBT	CO	CO ₂	MSA	orto-xileno	Rendimiento de PSA	(CO+CO ₂)/Carga
[h]	[Nm ³]	[g/Nm ³ /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] ¹	[% en volumen] ¹	[% en peso] ²	[% en peso] ²	[% en peso] ³	[% vol/g/Nm ³ /h/tubo]
254,3	3,7	73,1	368	0,758	1,712	4,9	0,02	108,4	0,0338
278,4	3,7	73,1	368	0,732	1,671	4,7	0,02	109,3	0,0328
302,5	3,7	73,1	368	0,726	1,670	4,7	0,02	109,5	0,0328
538,1	3,7	82,0	364	0,806	1,866	4,7	0,02	109,6	0,0326
562,1	3,7	83,9	363	0,820	1,958	4,7	0,03	109,2	0,0331
761,3	3,7	90,9	356	0,848	2,048	4,3	0,02	110,6	0,0319
785,3	3,7	90,9	356	0,848	2,056	4,3	0,03	110,6	0,0320
809,3	3,7	90,9	356	0,838	2,038	4,2	0,03	110,9	0,0316

5 ¹ Referido al volumen total de la corriente de productos
² Referido al peso total de la corriente de productos
³ Referido al peso total del xileno empleado

Tabla 11: Rendimiento catalítico del ensayo conforme al invento 1

TOS	Corriente volumétrica de aire	Carga de orto-xileno	SBT	CO	CO ₂	MSA	orto-xileno	Rendimiento de PSA	(CO+CO ₂)/Carga
[h]	[Nm ³]	[g/Nm ³ /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] ¹	[% en volumen] ¹	[% en peso] ²	[% en peso] ²	[% en peso] ³	[% vol/g/Nm ³ /h/tubo]
318,6	4,0	38,9	382	0,390	0,830	4,1	0,01	111,3	0,0313
342,5	4,0	39,9	380	0,398	0,854	4,0	0,01	111,5	0,0313
532,7	4,0	45,9	372	0,436	0,958	3,7	0,01	112,6	0,0304
557,9	4,0	48,1	370	0,447	0,989	3,7	0,01	113,1	0,0299
579,6	4,0	50,1	369	0,458	1,033	3,6	0,02	113,2	0,0298
680,8	4,0	54,0	365	0,479	1,089	3,6	0,02	113,8	0,0290
698,9	4,0	56,0	364	0,494	1,136	3,6	0,02	113,8	0,0291
916,5	4,0	63,9	362	0,530	1,321	3,6	0,03	113,8	0,0289

10 ¹ Referido al volumen total de la corriente de productos
² Referido al peso total de la corriente de productos
³ Referido al peso total del xileno empleado

Tabla 12: Rendimiento catalítico del ensayo conforme al invento 2

TOS	Corriente volumétrica de aire	Carga de orto-xileno	SBT	CO	CO ₂	MSA	orto-xileno	Rendimiento de PSA	(CO+CO ₂)/Carga
[h]	[Nm ³]	[g/Nm ³ /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] ¹	[% en volumen] ¹	[% en peso] ²	[% en peso] ²	[% en peso] ³	[% vol/g/Nm ³ /h/tubo]
156,2	4,0	43,0	387	0,463	1,019	4,6	0,01	108,2	0,0345
180,4	4,0	47,0	384	0,508	1,115	4,7	0,01	108,0	0,0345
204,3	4,0	51,0	381	0,560	1,230	4,8	0,01	107,5	0,0351
229,5	4,0	55,9	377	0,595	1,317	4,7	0,01	108,3	0,0342
250,5	4,0	59,9	373	0,581	1,318	4,3	0,02	110,7	0,0317
274,5	4,0	59,9	373	0,587	1,332	4,3	0,02	110,5	0,0320
298,5	4,0	59,9	373	0,585	1,335	4,3	0,02	110,5	0,0321
348,5	4,0	66,1	367	0,578	1,408	3,9	0,03	112,6	0,0300
1260,8	4,0	78,0	357	0,636	1,585	3,3	0,08	114,5	0,0285
1284,9	4,0	78,0	357	0,633	1,539	3,2	0,07	115,2	0,0279
1309,0	4,0	78,0	357	0,623	1,511	3,2	0,07	115,6	0,0274
1335,1	4,0	80,9	357	0,636	1,587	3,2	0,09	115,5	0,0275
1383,6	4,0	84,9	356	0,676	1,650	3,5	0,10	115,2	0,0274
1406,4	4,0	84,9	355	0,681	1,663	3,5	0,09	115,0	0,0276
1551,6	4,0	84,9	355	0,677	1,731	3,5	0,13	114,4	0,0284
1578,4	4,0	84,9	355	0,648	1,747	3,5	0,12	114,5	0,0282
1621,3	4,0	84,9	355	0,674	1,717	3,5	0,13	114,5	0,0282

Tabla 13: Rendimiento catalítico del ensayo conforme al invento 3

TOS	Corriente volumétrica de aire	Carga de orto-xileno	SBT	CO	CO ₂	MSA	orto-xileno	Rendimiento de PSA	(CO+CO ₂)/Carga
[h]	[Nm ³]	[g/Nm ³ /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] ¹	[% en volumen] ¹	[% en peso] ²	[% en peso] ²	[% en peso] ³	[% vol/g/Nm ³ /h/tubo]
164,3	4,0	40,6	386	0,465	0,900	4,5	0,01	109,0	0,0336
184,2	4,0	43,2	382	0,480	0,944	4,5	0,01	109,5	0,0330
207,6	4,0	46,2	378	0,511	1,072	4,3	0,02	108,7	0,0343
231,6	4,0	46,2	378	0,506	1,060	4,3	0,02	109,0	0,0339
255,6	4,0	46,2	378	0,506	1,070	4,3	0,00	108,8	0,0341
279,6	4,0	51,2	374	0,559	1,197	4,3	0,02	108,8	0,0343
309,8	4,0	55,3	370	0,567	1,229	4,2	0,03	110,3	0,0325
333,8	4,0	61,3	367	0,637	1,417	4,1	0,03	109,6	0,0335
351,5	4,0	65,4	365	0,657	1,470	4,2	0,04	110,2	0,0325
387,6	4,0	71,4	363	0,705	1,608	4,1	0,03	110,4	0,0324
404,3	4,0	71,4	363	0,684	1,559	3,9	0,03	111,5	0,0314
428,3	4,0	71,4	363	0,671	1,534	3,9	0,03	111,9	0,0309
452,3	4,0	79,5	362	0,793	1,839	4,2	0,04	109,8	0,0331
474,4	4,0	82,5	362	0,814	1,902	4,2	0,04	109,9	0,0329
498,4	3,9	87,9	361	0,870	2,053	4,2	0,05	109,6	0,0333
522,4	3,9	87,9	360	0,855	2,032	4,1	0,05	110,0	0,0329
546,3	3,9	89,9	359	0,849	2,028	4,0	0,07	110,8	0,0320
570,4	3,9	89,9	359	0,846	2,039	4,0	0,07	110,8	0,0321
618,4	3,9	93,9	358	0,891	2,171	4,0	0,11	110,3	0,0326

5

¹ Referido al volumen total de la corriente de productos

² Referido al peso total de la corriente de productos

³ Referido al peso total del xileno empleado

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una disposición de catalizador para la preparación de anhídrido de ácido ftálico mediante una oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, que comprende un reactor con un lado de entrada de gas para un gas educto y un lado de salida de gas para un gas producto, así como una primera capa de catalizador constituida a base de cuerpos de catalizador y por lo menos una segunda capa de catalizador constituida a base de cuerpos de catalizador, estando dispuestas la primera capa de catalizador junto al lado de entrada de gas y la segunda capa de catalizador siguiendo a la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas, y siendo la longitud de la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas más pequeña que la longitud en la dirección de paso de gas de la segunda capa de catalizador, **caracterizada por que** la primera capa de catalizador tiene un grado de huecos más alto en comparación con el de la segunda capa de catalizador.
- 10 2. Una disposición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el más alto grado de huecos resulta mediante el hecho de que los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador se diferencian de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador en una o varias dimensiones geométricas y/o en su forma geométrica.
- 15 3. Una disposición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador y los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen una forma anular y los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen una dimensión geométrica más pequeña que la de la primera capa de catalizador.
- 20 4. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** el grado de huecos de la primera capa de catalizador es más alto en por lo menos 0,6 % que el grado de huecos de la segunda capa de catalizador.
- 5 5. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** el grado de huecos de la primera capa de catalizador es más alto en por lo menos 1,5 % que el grado de huecos de la segunda capa de catalizador.
- 25 6. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador tienen, en cada caso referido a la masa de los cuerpos de catalizador, una carga con masa activa más alta que la de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador.
- 30 7. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la masa activa de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador tiene una superficie según BET más baja que la de la masa activa de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador.
- 35 8. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador tienen, referido a la masa de la masa activa, una masa activa con un contenido de V_2O_5 porcentualmente más bajo que el de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador.
9. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador tienen, referido a la masa de la masa activa, una masa activa con un contenido de promotores porcentualmente más bajo que el de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador.
- 40 10. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** una tercera capa de catalizador está dispuesta siguiendo a la segunda capa de catalizador en la dirección de paso de gas, y tiene un grado de huecos más alto en comparación con el de la segunda capa de catalizador.
- 45 11. Una disposición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen, referida a la masa de los cuerpos de catalizador, una carga con masa activa más baja que la de los cuerpos de catalizador de la tercera capa de catalizador.
12. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen una masa activa con una superficie según BET más alta que la de la tercera capa de catalizador.
- 50 13. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 hasta 12, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen, referido a la masa de la masa activa, una masa activa con un contenido de V_2O_5 porcentualmente más alto que el de la tercera capa de catalizador.

14. Una disposición de catalizador de acuerdo con una las reivindicaciones 10 hasta 13, **caracterizada por que** los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador tienen, referido a la masa de la masa activa, una masa activa con un contenido de promotores más alto que el de la tercera capa de catalizador.
- 5 15. Una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la longitud de la primera capa de catalizador en la dirección de paso de gas es de un 5 a 25 % de la longitud del reactor en la dirección de paso de gas.
16. Una disposición de catalizador de acuerdo con una las reivindicaciones 10 hasta 14, **caracterizada por que** la longitud de la segunda capa de catalizador en la dirección de paso de gas es de un 30 a 60 % de la longitud del reactor en la dirección de paso de gas.
- 10 17. Un procedimiento para la preparación de anhídrido de ácido ftálico mediante una oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, **caracterizado por que** un gas educto, que contiene un hidrocarburo aromático, es conducido a través de una disposición de catalizador de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones.
18. Utilización de una disposición de catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 16 para la preparación de anhídrido de ácido ftálico.