

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 752**

51 Int. Cl.:

<b>C07D 307/89</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/22</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 27/198</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2015 PCT/EP2015/058854**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162230**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2015 E 15721149 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3134394**

54 Título: **Disposición de catalizadores con superficie optimizada para la preparación de anhídrido ftálico**

30 Prioridad:

**24.04.2014 DE 102014005939**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 669 752 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 catalizadores con superficie optimizada para la preparación de anhídrido ftálico

5 La invención se refiere a una disposición de catalizadores para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación en fase gas de hidrocarburos aromáticos, la cual 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 a base de cuerpos del catalizador y al menos una segunda capa de catalizador a base de cuerpos del catalizador, estando dispuesta la primera capa de catalizador en el lado de entrada de gas, y la segunda capa de catalizador a continuación de la primera capa de catalizador en sentido de la corriente del gas, y presentando los cuerpos del catalizador una capa exterior de masa activa, caracterizada porque en la primera capa de catalizador y/o en la segunda capa de catalizador el contenido de masa activa, en relación al peso total de los cuerpos de catalizador es inferior a 7% en peso, y en la respectiva capa de catalizador la relación de la superficie total de la masa activa al volumen de la capa de catalizador es preferentemente  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a  $20.000\text{ cm}^{-1}$ , de modo particularmente preferido  $12.000\text{ cm}^{-1}$  a  $16.000\text{ cm}^{-1}$ .

15 La producción a gran escala técnica de anhídrido ftálico tiene lugar por oxidación catalítica en fase gas de orto-xileno y/o naftaleno. A este fin, en un reactor se prepara un catalizador adecuado para la reacción, generalmente un catalizador que contiene vanadio, y se hace pasar un gas de reacción sobre el catalizador. Preferentemente, como reactor se utiliza un denominado reactor de haz tubular, en el cual hay dispuestos paralelamente un gran número de tubos, alrededor de los cuales circula un agente refrigerante. Como agente refrigerante se utiliza generalmente una fusión salina, por ejemplo, una mezcla eutéctica de  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{KNO}_3$ . El catalizador se introduce en los tubos en forma de cuerpos del catalizador. En el caso más sencillo, se utiliza un material a granel homogéneo. Sobre el material a granel se hace pasar después un gas de reacción, el cual contiene una mezcla de un gas que contiene oxígeno, generalmente aire, y el hidrocarburo a oxidar, generalmente orto-xileno o naftaleno.

25 Hoy en día se utilizan catalizadores industriales para anhídrido ftálico en base de masas activas que contienen  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ , las cuales se aplican en forma de capa sobre anillos soporte – generalmente de esteatita -. La oxidación del hidrocarburo es muy exotérmica, por lo que especialmente en la zona de la entrada al reactor se observa un fuerte desarrollo de calor que puede llevar a la oxidación total del hidrocarburo y a la desactivación del catalizador. Para evitar las mermas de productividad que van unidas a esto, se ha pasado a utilizar vertidos estructurados de catalizadores, es decir disposiciones del catalizador superponiendo en los tubos capas de catalizadores con diferente actividad. Actualmente, se utilizan generalmente vertidos a granel de tres o cuatro capas de catalizador, disponiendo en el lado de la entrada al reactor una primera capa de catalizador con actividad relativamente baja, a la cual siguen después capas de catalizador con actividad paulativamente creciente. La capa de catalizador con la actividad más alta está dispuesta, por lo tanto, en el lado de la salida del reactor. Estos sistemas se conocen, por ejemplo, de los documentos WO 99/61434 A1, WO 99/61433 A1 o WO 2004/103944 A1.

35 Recientemente, se ha pasado a utilizar, cada vez más, sistemas de catalizadores con cuatro o más capas, disponiéndose en el lado de la entrada al reactor una capa relativamente corta de un catalizador con actividad más alta. Esta capa de mayor actividad va seguida de una capa con actividad más baja, a la cual siguen otras capas en las cuales la actividad del catalizador aumenta de nuevo. Estos sistemas de catalizadores se conocen, por ejemplo, de los documentos WO 2007/134849 A1 y WO 2011/032658 A1.

40 El documento WO 2006/092304 A1 describe la utilización de un catalizador que contiene al menos una primera capa de catalizador situada hacia el lado de entrada del gas, una segunda capa de catalizador situada más cerca del lado de salida del gas y una tercera capa de catalizador situada aun más cerca o en el lado de salida del gas para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación en fase de vapor de o-xileno y/o naftaleno, presentando respectivamente las capas de catalizador preferentemente masa activa que contiene  $\text{TiO}_2$ , caracterizado porque la actividad catalítica de la primera capa de catalizador es mayor que la actividad catalítica de la segunda capa de catalizador. La actividad de la primera capa de catalizador se puede ajustar por todos los medios habituales para el experto en la materia, de tal modo que sea superior a la actividad de la siguiente segunda capa de catalizador. Según una forma de ejecución preferida la actividad incrementada en la primera capa de catalizador se puede conseguir, por ejemplo, por un incremento de la densidad de vertido en la primera capa de catalizador, por ejemplo, empleando otra geometría (del anillo) del cuerpo de moldeo inerte utilizado.

50 El documento WO 2008/077791 A1 describe un procedimiento para la oxidación en fase gas en el cual una corriente gaseosa que comprende un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular se hace pasar por dos o más capas de catalizador. Este documento de divulgación se refiere, además, a un sistema de catalizadores para la reacción en fase gas utilizando un modelo. El producto del diámetro por la altura, o el volumen de los anillos inertes y/o de los catalizadores dispuestos delante es menor que al menos el de uno de las siguientes capas de catalizador, o el cociente de superficie por volumen de los anillos inertes y/o de catalizador dispuestos delante es mayor que al menos el de uno de las siguientes capas de catalizador.

55 El documento EP 0985648 A1 se refiere a la oxidación en fase gas de hidrocarburos, en la cual una mezcla gaseosa que comprende un gas que contiene oxígeno molecular e hidrocarburos, que pueden contener sustituyentes, se hace pasar por un catalizador en lecho sólido, y pone a disposición un procedimiento para la oxidación en fase gas,

el cual se lleva a cabo haciendo pasar una mezcla gaseosa de materiales brutos por un catalizador en lecho sólido, en el cual la proporción del espacio hueco de las capas de catalizador se incrementa en una o varias etapas en el sentido de la corriente a lo largo del flujo de la mezcla gaseosa de los materiales brutos.

5 En la oxidación del orto-xileno o naftaleno, junto al valioso producto anhídrido ftálico se forman, además, una serie de productos secundarios no deseados, los cuales se forman por oxidación incompleta o por sobreoxidación. Los productos secundarios que se forman por oxidación incompleta son principalmente anhídrido de orto-toluido y ftálica. Los productos secundarios que se forman por sobreoxidación son principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono y anhídrido maleico, junto a pequeñas cantidades de ácido benzoico y anhídrido citracónico. Se desea una selectividad lo más alta posible de la oxidación para dar anhídrido ftálico con proporciones lo más bajas posible de productos secundarios en el producto final, entre los cuales especialmente anhídrido maleico, al mismo tiempo con una elevada conversión del producto de partida.

10 Actualmente, se consiguen selectividades molares de anhídrido ftálico de hasta 83% en mol. Para incrementar aun más la selectividad de la oxidación del orto-xileno, respectivamente naftaleno, a anhídrido ftálico se pueden variar diferentes parámetros del sistema de catalizadores. Así, se puede variar la composición del catalizador o también las propiedades del vertido a granel del catalizador. Para ello se puede variar, por ejemplo, la disposición y longitud de cada una de las capas de catalizador.

15 La invención tiene por objeto poner a disposición un sistema de catalizadores para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación en fase gas de hidrocarburos aromáticos, el cual en comparación con las disposiciones de catalizadores conocidos en el estado de la técnica posibilite un mayor rendimiento en anhídrido ftálico y la obtención de anhídrido ftálico bruto con un mayor grado de pureza.

20 El objeto de la invención se cumple con una disposición del catalizador para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación en fase gas de hidrocarburos aromáticos, que comprende un reactor con un lado de entrada del gas para un gas educto y un lado de salida para un gas producto, así como una primera capa de catalizadora base de cuerpos del catalizador y al menos una segunda capa de catalizador a base de cuerpos del catalizador, estando dispuesta la primera capa de catalizador en el lado de entrada del gas y la segunda capa de catalizador a continuación de la primera capa de catalizador en el sentido del flujo del gas pasante, y los cuerpos del catalizador presentan una capa exterior de masa activa, caracterizada porque en la primera capa de catalizador y/o en la segunda capa de catalizador el contenido de masa activa, referido al peso total de los cuerpos del catalizador, es inferior a 7% en peso, y en la respectiva capa de catalizador la relación de la superficie total de masa activa a volumen de la capa de catalizador es preferentemente  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a  $20.000\text{ cm}^{-1}$ , de modo particularmente preferido  $12.000\text{ cm}^{-1}$  a  $16.000\text{ cm}^{-1}$ .

25 El procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo en uno o varios reactores, siendo el o los reactores preferentemente en forma de tubos (reactores tubulares o tubos). Las aberturas del reactor, típicamente las dos aberturas del reactor tubular forman una entrada del reactor para el gas educto, así como una salida del reactor para el gas producto, de modo que existe un lado de entrada del gas y un lado de salida del gas. El reactor se calienta, por ejemplo, en un baño de sal a una temperatura entre  $340^{\circ}\text{C}$  y  $450^{\circ}\text{C}$ , formándose por la reacción exotérmica y por las diferentes capas de catalizador eventualmente presentes un perfil de temperaturas.

30 El reactor preferentemente de forma tubular presenta en cada caso un diámetro (D), tomándose aquí como referencia el diámetro interior del reactor. Preferentemente, se elige un diámetro (D) del reactor en el intervalo de 10 a 50 mm, más preferentemente 20 a 40 mm. Los reactores de forma tubular presentan una longitud de tubo (L), la cual se elige igualmente en intervalos habituales, así, por ejemplo, 2 a 5 m. La longitud (L) de los tubos corresponde en este caso a la parte de la longitud del reactor tubular que está repleta con los cuerpos del catalizador.

35 El reactor se llena en cada caso con cuerpos del catalizador, los cuales catalizan la oxidación en fase gas del orto-xileno o naftaleno. Los cuerpos del catalizador se componen habitualmente de un soporte inerte que está cargado con una masa activa que contiene vanadio, es decir de la masa catalíticamente activa. Conforme a la invención, se tienen que formar al menos dos capas de catalizador, representando una capa de catalizador un vertido a granel homogéneo de cuerpos de catalizador en el reactor. La expansión del vertido a granel en el reactor en sentido axial, respectivamente en sentido del flujo de gas, corresponde en este caso a la longitud  $L_x$  de la correspondiente capa x de catalizador. Siempre que el reactor esté diseñado en forma de tubo vertical, la longitud de la correspondiente capa de catalizador se identifica con la altura de llenado de la correspondiente capa de catalizador. El cómputo de la capa x de catalizador tiene lugar desde el lado de entrada de gas en sentido del flujo de gas. Para llevar a cabo la reacción, se hacen pasar por el reactor, por ejemplo, por hora, de arriba a abajo aproximadamente 2 a  $5\text{ Nm}^3$  de aire con una carga de 30 a 100 g de orto-xileno/ $\text{Nm}^3$  de aire, con una presión total de aproximadamente 1,2 a 1,6 bar. Generalmente, las capas de catalizador subsiguientes pueden seguir inmediatamente una tras otra, es decir que permanecen en contacto o también, por ejemplo, pueden estar separadas entre sí por una capa de cuerpos inertes.

40 La primera capa de catalizador está enfrentada al lado de entrada del reactor, inmediatamente a continuación de ésta, en el sentido del flujo de gas, se encuentra la al menos segunda capa de catalizador, constituida por cuerpos de catalizador que se diferencian de los cuerpos de catalizador de la primera capa de catalizador. Conforme a la invención, la primera capa de catalizador puede presentar un mayor grado de espacios huecos que la segunda capa

de catalizador.

La primera capa de catalizador puede presentar una longitud menor a 1 m, preferentemente de 10 a 50 cm. Se prefiere, que la primera capa de catalizador presente una proporción de longitud de 5 a 25%, de modo particularmente preferido 15 a 25% de la longitud L del tubo.

- 5 La segunda capa de catalizador puede presentar una longitud de 0,3 a 3 m, preferentemente de 0,85 a 2 m, de modo particularmente preferido de 1 a 2 m. Se prefiere que la segunda capa de catalizador presente una proporción de longitud de 15 a 60%, especialmente 20 a 60% o 30 a 50% de la longitud L del tubo.

10 A la segunda capa de catalizador pueden seguir en el sentido del flujo del gas más capas de catalizador, por ejemplo, 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. Una correspondiente quinta capa de catalizador generalmente no es necesaria, pero es posible.

15 La tercera capa de catalizador puede presentar una longitud inferior a 1 m, preferentemente 50 a 70 cm. Se prefiere que la tercera capa de catalizador ocupe una proporción de longitud de aproximadamente 10 a 30% de la longitud L del tubo; especialmente si en el caso de la tercera capa de catalizador se trata de la última, es decir la capa de catalizador situada más cerca de la salida del reactor, se prefiere una proporción de longitud de la tercera capa de catalizador del 20 a 50% de la longitud L del tubo.

20 La cuarta capa de catalizador puede presentar una longitud de 30 a 150 cm, preferentemente 55 a 75 cm. Se prefiere que una tal cuarta capa de catalizador ocupe una proporción de longitud de aproximadamente 10 a 40%, especialmente preferido 10 a 30% de la longitud L del tubo; especialmente si en el caso de la cuarta capa de catalizador se trata de la última, es decir la capa de catalizador situada más cerca de la salida del reactor, se prefiere una proporción de longitud de la cuarta capa de catalizador del 15 a 25% de la longitud L del tubo.

En otra forma de ejecución particularmente preferida la proporción de longitud de la primera capa de catalizador se sitúa entre 15 a 25%, de la segunda capa de catalizador entre 20 y 50%, de la tercera capa de catalizador entre 20 y 50% y de la cuarta capa de catalizador entre 15 y 25%, de la longitud L del tubo.

- 25 Conforme a la invención, para la primera y/o segunda capa de catalizador la relación de la superficie total de la masa activa al volumen de la capa de catalizador ( $OF_A / V_x$ ) es preferentemente  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  a  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ , particularmente preferido  $12.000 \text{ cm}^{-1}$  a  $16.000 \text{ cm}^{-1}$ . La superficie total de la masa activa  $OF_A$  se calcula según la ecuación 1:

Ec. 1:

$$OF_A = A_A \times m_x \times BET_A$$

- 30  $OF_A$  = superficie total de la masa activa

$m_x$  = masa total de los cuerpos del catalizador en la capa de catalizador

$BET_A$  = superficie específica (BET, unidad [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]) de la masa activa en la respectiva capa de catalizador

La masa total se puede determinar por pesada o por la densidad de vertido a granel según la ecuación 2:

Ec. 2:

- 35 
$$m_x = \delta_{\text{vertido}} \times V_x$$

$\delta_{\text{vertido}}$  = densidad de vertido a granel de la respectiva capa de catalizador

$V_x$  = volumen  $V_x$  de la capa de catalizador

El volumen  $V_x$  de la capa de catalizador se calcula según la ecuación 3:

Ec. 3:

- 40 
$$V_x = \frac{D^2}{4} \times \pi \times L_x$$

$V_x$  = volumen de la capa x de catalizador

D = diámetro del reactor

$L_x$  = longitud de la capa x de catalizador

- 45 La relación de la superficie total de la masa activa al volumen de la capa de catalizador entre la primera capa de catalizador y la segunda capa de catalizador se puede diferenciar en más del 5% o más del 7%.

Los cuerpos del catalizador de las diferentes capas de catalizador se pueden diferenciar también en cuanto al contenido de masa activa. Conforme a la invención los cuerpos del catalizador de la primera y/o segunda capa de catalizador presentan un contenido de masa activa entre 1 a 7% en peso, preferentemente entre 2 a 6% en peso, de modo particularmente preferido entre 3 y 5% en peso y más preferentemente inferior a 4% en peso, referido al peso total de los cuerpos del catalizador. Conforme a la invención los cuerpos del catalizador de la tercera y/o cuarta capa de catalizador presentan un contenido de masa activa entre 3 a 12% en peso, preferentemente entre 4 a 10% en peso, referido al peso total de los cuerpos del catalizador.

Se prefiere, que el contenido de la masa activa de la primera capa de catalizador sea más elevado que el de la segunda capa de catalizador. El contenido de la masa activa de los cuerpos del catalizador de la primera capa de catalizador se puede situar, por ejemplo, en 7 a 9% en peso y el de la segunda capa de catalizador, en 2 a 6% en peso, referido respectivamente al peso total de los cuerpos del catalizador. En cuanto a la tercera y cuarta capa de catalizador, posiblemente siguientes, se prefiere que el contenido de la masa activa  $m_A$  se incremente desde la segunda a la cuarta capa de catalizador o que se incremente desde la segunda a la tercera capa de catalizador, y que permanezca igual desde la tercera a la cuarta capa de catalizador.

La masa activa puede contener junto a vanadio numerosos promotores tales como, por ejemplo, metales alcalinos y/o alcalinotérreos, antimonio, fósforo, hierro, niobio, cobalto, molibdeno, plata, wolframio, estaño, plomo, circonio, cobre, oro y/o bismuto, así como mezclas de dos o más de los componentes anteriores. En una forma de ejecución los cuerpos del catalizador de las capas individuales se diferencian en la composición de su masa activa. La Tabla 1 proporciona una vista general de la composición típica de la masa activa.

**Tabla 1: Composición típica de la masa activa**

Componente	Contenido típico*
$V_2O_5$	0,5 a 30% en peso, especialmente 1 a 30% en peso
$Sb_2O_3$ o $Sb_2O_5$	0 a 10% en peso
Cs	0 a 2% en peso
P	0 a 5% en peso
Nb	0 a 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 a 5% en peso
$TiO_2$	Resto hasta 100% en peso

\*Los porcentajes se refieren en cada caso al peso total de la masa activa.

La masa activa contiene preferentemente 5 a 15% en peso de  $V_2O_5$ , 0 a 5% en peso de  $Sb_2O_3$ , 0,2 a 0,75% en peso de Cs, 0 a 5% en peso de  $Nb_2O_5$ , referido en cada caso al peso total de la masa activa. Junto con los anteriores componentes, el resto de la masa activa se compone total o esencialmente de  $TiO_2$ . Una masa activa de este tipo se puede utilizar ventajosamente, por ejemplo, en los cuerpos del catalizador de la primera o segunda capa de catalizador.

Preferentemente, en función de la capa de catalizador los cuerpos del catalizador presentan masas activas diferentemente constituidas y/o las masas activas de cada una de las capas de catalizador se diferencian en las propiedades fisicoquímicas. Según una forma de ejecución, la superficie BET del catalizador, respectivamente de la masa activa se sitúa entre 15 y aproximadamente 30  $m^2/g$ . Pero, por ejemplo, la masa activa en los cuerpos del catalizador puede presentar en cada caso, en función de la capa de catalizador, una superficie BET diferente.

Según una forma de ejecución preferida de la invención la superficie BET de la masa activa de la primera capa de catalizador aumenta en este caso en relación a la masa activa de la cuarta capa de catalizador. Intervalos adecuados para la superficie BET son, por ejemplo, 15 a 25  $m^2/g$  para la primera capa de catalizador, 15 a 30  $m^2/g$  para la segunda capa de catalizador, 15 a 30  $m^2/g$  para la tercera capa de catalizador y 20 a 45  $m^2/g$  para la cuarta capa de catalizador.

Según una forma de ejecución particularmente preferida, la masa activa de los cuerpos del catalizador de la primera capa de catalizador contiene entre 5 a 16% en peso de  $V_2O_5$ , 0 a 5% en peso de  $Sb_2O_3$ , 0,2 a 0,75% en peso de Cs, 0 a 1% en peso de P y 0 a 3% en peso de  $Nb_2O_5$ , referido en cada caso al peso total de la masa activa. El resto de

la masa activa se compone al menos en 90% en peso, preferentemente al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 98% en peso, especialmente al menos 99% en peso, de modo más preferido al menos 99,5% en peso, especialmente 100% en peso de  $\text{TiO}_2$ . Según una forma de ejecución particularmente preferida la superficie BET del  $\text{TiO}_2$  se sitúa en este caso entre 15 y aproximadamente 25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

5 Según una forma de ejecución particularmente preferida la masa activa de los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador contiene entre 5 a 15% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0 a 5% en peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0,2 a 0,75% en peso de Cs, 0 a 1% en peso de P y 0 a 2% en peso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , referido en cada caso al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa se compone al menos en 90% en peso, preferentemente al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 98% en peso, especialmente al menos 99% en peso, de modo más preferido al menos 99,5% en peso, especialmente 100% en peso de  $\text{TiO}_2$ . Según una forma de ejecución particularmente preferida la superficie BET del  $\text{TiO}_2$  se sitúa en este caso entre 15 y aproximadamente 45  $\text{m}^2/\text{g}$ .

10 Según una forma de ejecución particularmente preferida la masa activa de los cuerpos del catalizador de la tercera capa de catalizador contiene entre 5 a 15% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0 a 4% en peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0,05 a 0,5% en peso de Cs, 0 a 1% en peso de P y 0 a 2% en peso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , referido en cada caso al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa se compone al menos en 90% en peso, preferentemente al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 98% en peso, especialmente al menos 99% en peso, de modo más preferido al menos 99,5% en peso, especialmente 100% en peso de  $\text{TiO}_2$ . En este caso se prefiere que el  $\text{TiO}_2$  presente una superficie BET entre 15 y 25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 Según una forma de ejecución particularmente preferida la masa activa del catalizador de la cuarta capa de catalizador contiene entre 5 a 25% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0 a 5% en peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 0 a 0,2% en peso de Cs, 0 a 2% en peso de P y 0 a 1% en peso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , referido en cada caso al peso total de la masa activa. El resto de la masa activa se compone al menos en 90% en peso, preferentemente al menos 95% en peso, más preferentemente al menos 98% en peso, especialmente al menos 99% en peso, de modo más preferido al menos 99,5% en peso, especialmente 100% en peso de  $\text{TiO}_2$ . Siempre que la cuarta capa de catalizador represente la capa de catalizador (última) situada en el lado de salida de gas, se prefiere en este caso una superficie BET del  $\text{TiO}_2$  que sea algo superior a la del  $\text{TiO}_2$  de las capas de catalizador situadas más cerca del lado de entrada del gas. Se prefiere que el  $\text{TiO}_2$  de la masa activa de la cuarta capa de catalizador se sitúe en el intervalo entre aproximadamente 15 a aproximadamente 45  $\text{m}^2/\text{g}$ .

25 Además, los cuerpos del catalizador de las capas de catalizador individuales se pueden diferenciar en su actividad intrínseca; la diferente actividad intrínseca puede resultar, por ejemplo, por una diferente composición de la masa activa. Conforme a la invención se prefiere que los cuerpos del catalizador de la primera capa de catalizador presenten una actividad intrínseca superior a la de los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador.

30 Por actividad intrínseca de un cuerpo de catalizador  $K_b$ , se entiende la actividad de la masa activa para una determinada reacción bajo unas condiciones, bajo las cuales la reacción transcurre en una partícula de catalizador infinitesimalmente pequeña, no siendo influenciada la reacción por el entorno. Tales condiciones corresponderían a un gradiente de temperaturas de  $0^\circ\text{C}$  a lo largo del reactor, a una velocidad espacio-tiempo infinita del gas y a una distancia infinita entre las partículas del catalizador infinitesimalmente pequeñas. Una actividad intrínseca de este tipo se puede determinar, por ejemplo, mediante una serie de ensayos que permita extrapolar la actividad del cuerpo del catalizador en un estado que corresponda a un tal estado ideal (por ejemplo, extrapolación de los resultados de los ensayos frente a una conversión cero).

35 En la realización práctica de la determinación de la actividad intrínseca, conforme a una forma de ejecución, se procede de modo que se prepara un cuerpo del catalizador con una determinada geometría y un determinado contenido de masa activa. Después, se supone que la reacción transcurre de primer orden, independientemente del orden con el cual la reacción transcurre realmente. Este cuerpo del catalizador estandarizado se diluye después con cuerpos inertes hasta que la diferencia de temperatura entre el lado de entrada de gas y el lado de salida de gas sea menor a  $25^\circ\text{C}$ , preferentemente menor a  $10^\circ\text{C}$ , es decir que la reacción transcurre bajo condiciones casi isotérmicas, siendo la caída de presión a lo largo del reactor menor a 30 mbar, preferentemente menor a 10 mbar, y ajustándose la conversión a un valor en el intervalo de 65 a 95%.

40 Para ello, el cuerpo del catalizador se diluye con cuerpos inertes. La geometría de los cuerpos del catalizador y de los cuerpos inertes se elige de modo, que se haga realidad la baja caída de presión requerida. La relación de cuerpos inertes a cuerpos del catalizador se elige de modo que se alcance la conversión requerida y que al mismo tiempo el desarrollo de calor sea tan bajo, para que se mantenga la pequeña diferencia de temperatura requerida entre la entrada de gas y la salida de gas. En referencia al volumen, que resulta de la densidad de vertido a granel de los cuerpos del catalizador, respectivamente de los cuerpos inertes, se elige preferentemente una relación de cuerpos del catalizador a cuerpos inertes de 1 : 5 a 1 : 10. Las dimensiones del reactor de ensayo se eligen, según 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 reacciones rápidas se elige una longitud corta, mientras que para reacciones que transcurren lentamente se requiere un mayor tramo de reacción para alcanzar la conversión requerida.

Después, a determinadas velocidades espacio-tiempo y a determinadas temperaturas diferentes, se mide la

conversión de la reacción que es catalizada por la masa activa de los cuerpos del catalizador. A partir de las conversiones se puede calcular después la constante de actividad  $A^*$  del catalizador referida a las masas activas, en función de la conversión, según la ecuación 4:

$$\text{Ec. 4:} \quad A^* = \frac{[\text{GHSV} \times -1 \times \ln(1-U)]}{[m_{\text{activa}}]}$$

5 En este caso significa:

$A^*$ : constante de actividad de la masa activa, referida a la masa activa, a una determinada temperatura y GHSV;

GHSV: velocidad espacio-tiempo [ $\text{h}^{-1}$ ];

$M_{\text{activa}}$ : cantidad de masa activa introducida en el reactor [g];

U: conversión del educto, calculándose U según la ecuación 5

$$10 \quad \text{Ec. 5:} \quad U = \frac{M_{\text{entrada}} - M_{\text{salida}}}{M_{\text{entrada}}}$$

$M_{\text{entrada}}$ : cantidad de educto [mol] que se aporta al relleno del catalizador

$M_{\text{salida}}$ : cantidad de educto [mol] que sale del relleno del catalizador

A partir de las constantes de actividad  $A^*$  referidas a la masa activa, calculadas como función de la conversión U, se determina después, por extrapolación lineal frente a una conversión cero, la actividad intrínseca  $A_{\text{ib}}$  del catalizador. Las conversiones que se han de ajustar para la extrapolación se eligen de tal modo que éstas se sitúen en la zona lineal de la dependencia de la constante de actividad de la conversión (por ejemplo, conversión entre 60% y 90%) referida a la masa activa.

15 Durante el funcionamiento de la disposición de catalizadores se forma un perfil de temperaturas. En este caso, se prefiere que el perfil de temperaturas sea tal, que en la oxidación en fase gas de los hidrocarburos aromáticos la temperatura máxima en la primera capa de catalizador sea 10 a 100°C, más preferentemente 20 a 90°, máximo preferido 30 a 70° más baja que la de la segunda capa de catalizador.

Si existe una tercera capa de catalizador, entonces la actividad intrínseca de la tercera capa de catalizador es preferentemente más alta que la de la segunda capa de catalizador. Preferentemente, durante la reacción se genera un perfil de temperaturas descendente desde la segunda a la tercera capa de catalizador. Especialmente, el perfil de temperaturas es tal, que en la oxidación en fase gas de los hidrocarburos la temperatura máxima en la tercera capa de catalizador es 10 a 100°C, más preferentemente 20 a 90°C, máximo preferidos 30 a 70°C más baja que en la segunda capa de catalizador.

Si existe una cuarta capa de catalizador, entonces la actividad intrínseca de la cuarta capa de catalizador es preferentemente más alta que la de la tercera capa de catalizador. En este caso, el perfil de temperaturas de la segunda a la cuarta (y también a la tercera) capa de catalizador es descendente ( $T_2 > T_3 > T_4$ , referido en cada caso a la temperatura máxima de cada capa). Especialmente, el perfil de temperaturas es tal, que en la oxidación en fase gas de los hidrocarburos la temperatura máxima en la cuarta capa de catalizador es 10 a 100°C, más preferentemente 20 a 90°C, máximo preferido 30 a 70°C más baja que en la segunda y 1 a 50°C, más preferentemente 5 a 25°C, máximo preferido 5 a 10°C más baja que en la tercera capa de catalizador.

35 Se prefiere especialmente, que la actividad intrínseca de la primera a la segunda capa de catalizador decaiga y después, desde la segunda a la cuarta capa de catalizador se incremente ( $A_1 > A_2 < A_3 < A_4$ , con A = actividad intrínseca de la masa activa en la respectiva capa). Además, se prefiere, que el perfil de temperaturas se incremente de la primera a la segunda capa de catalizador, decaiga de la segunda a la cuarta capa de catalizador ( $T_1 < T_2 > T_3 > T_4$ , referido en cada caso a la temperatura máxima de cada capa) y que en la segunda capa de catalizador se forme un máximo de temperatura.

Los cuerpos del catalizador se componen de un soporte inerte y una masa activa aplicada sobre este. Los cuerpos del catalizador de las capas de catalizador se preparan de la manera habitual, aplicando una fina capa de masa activa sobre el soporte inerte. Para ello, se puede pulverizar sobre los soportes inertes, por ejemplo, una suspensión de la masa activa o una solución, respectivamente suspensión de compuestos precursores, los cuales se pueden traspasar a los componentes de la masa activa. Esto se puede hacer, por ejemplo, a una temperatura de 80 a 200°C en lecho fluidizado. Pero también, la masa activa se puede aplicar sobre el soporte inerte, por ejemplo, en un tipo de tambor de grajeado.

Para el proceso de recubrimiento la solución o suspensión acuosa de los componentes activos y un aglomerante orgánico, preferentemente un copolímero de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/etileno o estireno/acrilato, se pulveriza a través de una o varias boquillas sobre el soporte caliente, fluidizado. Es

particularmente favorable, aplicar el líquido de pulverización en el lugar de la mayor velocidad del producto, por lo que el material pulverizado se puede distribuir homogéneamente sobre el lecho. El proceso de pulverización se efectúa hasta que, o bien se consume la suspensión o hasta que se haya aplicado sobre el soporte la cantidad requerida de componente activo. Por componentes activos se entienden los componentes de la masa activa, especialmente los compuestos metálicos contenidos en la masa activa. Los componentes activos se pueden emplear como óxidos o en forma de compuestos precursores. Por compuestos precursores se entienden compuestos que, por ejemplo, por calentamiento en aire se pueden convertir en los componentes de la masa activa, es decir en óxidos. Compuestos precursores adecuados son, por ejemplo, nitratos, sulfatos, carbonatos, acetatos o cloruros de los metales.

Según una forma de ejecución la masa activa se aplica en lecho fluidizado o en lecho turbulento mediante la ayuda de aglomerantes adecuados, de manera que se forma un catalizador de cáscara. Aglomerantes adecuados comprenden los aglomerantes orgánicos habituales para el experto en la materia, preferentemente copolímeros, ventajosamente en forma de una suspensión acuosa de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/acrilato, estireno, acrilato, acetato de vinilo/maleato, así como acetato de vinilo/etileno. De modo particularmente preferido como aglomerante se utiliza un pegamento orgánico polímero o copolímero, especialmente un copolímero de acetato de vinilo. El aglomerante utilizado se añade a la masa activa en las cantidades habituales, especialmente de aproximadamente 10 a 20% en peso, referido al contenido de sólidos de la masa activa. Como ejemplo, se remite al documento EP 744214.

La determinación de la proporción de aglomerante se lleva a cabo calcinando a 45°C durante 7 h los cuerpos del catalizador recubiertos, por lo que el aglomerante orgánico se descompone térmicamente totalmente. La proporción de aglomerante se determina a continuación de la calcinación según la ecuación 6;

$$A_B = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100\%$$

Ec. 6:

$A_B$  = proporción de aglomerante

$M_i$  = pesada inicial del catalizador antes de la calcinación

$M_f$  = pesada final del catalizador después de la calcinación

La caracterización fisicoquímica de la masa activa (BET, análisis químicos) se lleva a cabo separando mecánicamente la masa activa de los anillos soporte mediante un tamiz después de la descomposición térmica del aglomerante. La parte restante de la masa activa adherida aún a los anillos soporte se separó totalmente por tratamiento con ultrasonidos. A continuación, los anillos soporte lavados se secaron en un armario de secado a 120°C y se pesaron. La proporción de masa activa se determina a continuación según la ecuación 7:

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

Ec. 7:

$A_A$  = proporción de masa activa

$M_A$  = pesada final del catalizador después de la calcinación

$M_T$  = pesada final de los anillos soporte

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

## 40 Ejemplos

Se llevaron a cabo mediciones catalíticas en disposiciones de catalizador de 4 capas de cuerpos del catalizador. Para la síntesis de los cuerpos del catalizador como cuerpos conformados se utilizaron dos tipos diferentes de anillos de esteatita con la designación anillo 8x6x5 y anillo 6x5x4. La nomenclatura de las dimensiones geométricas de los anillos corresponde al diámetro exterior ( $D_a$ ) [mm] x altura (H) [mm] x diámetro interior ( $D_i$ ) [mm]. Las dimensiones geométricas de los cuerpos conformados sin recubrir se indican en la Tabla 2. Los cuerpos conformados sin recubrir se introdujeron en un dispositivo de recubrimiento y se recubrieron uniformemente con la masa activa. Durante el proceso de recubrimiento se pulveriza a través de varias boquillas una suspensión acuosa de los componentes activos y de un aglomerante orgánico sobre los soportes calientes, fluidizados, hasta que se haya formado una capa de masa activa de aproximadamente 50 – 150  $\mu$ m. La tabla 3 muestra una vista general de los cuerpos del catalizador utilizados y la respectiva composición de la masa activa.



Para la formación de las capas de catalizador, los respectivos cuerpos del catalizador se introdujeron en un tubo refrigerado en un baño de sal con 25 mm de diámetro interior y 4 m de longitud. En el tubo se encontraba, en disposición centrada, una envolvente térmica con elemento de tracción incorporado para la medición de la temperatura.

5 Para llevar a cabo la medición catalítica se hizo pasar por el tubo cada hora, desde arriba a abajo, aproximadamente 3,7 a 4,0 Nm<sup>3</sup> (metros cúbicos normales) de aire con una carga de 30 a 100 g de orto-xileno/Nm<sup>3</sup> de aire (pureza del orto-xileno > 98%) a una presión total de aproximadamente 1500 mbar. Las mediciones se llevaron a cabo en cada caso con una carga de aproximadamente 40 a 100 g de orto-xileno/Nm<sup>3</sup> de aire y unas temperaturas del baño de sal entre 350 y 390°C.

10 El rendimiento en anhídrido ftálico se calculó con la ecuación 8:

$$\text{Ec.8} \quad Y_{PA} = \left[ 139.52 - \left( 300 \cdot \frac{A + B}{E} \right) + (100 - F) - (1.25 \cdot H) - (1.1 \cdot G) \right]$$

A = CO<sub>2</sub> en la corriente producto [% en volumen]

15 B = CO en la corriente producto [% en volumen]

H = anhídrido maleico en la corriente producto [% en peso]

E = carga de orto-xileno en la corriente educto [gNm<sup>3</sup>/h/tubo]

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

G = merma de orto-xileno en relación a la totalidad del orto-xileno empleado [% en peso]

20 Y<sub>PA</sub> = rendimiento en anhídrido ftálico (PSA) referido al peso total del orto-xilol empleado [% en peso]

Tal como se deduce de la ecuación 8, el rendimiento en anhídrido ftálico depende directamente de la formación de los tres importantes productos secundarios CO, CO<sub>2</sub> y anhídrido maleico.

**Tabla 2: Dimensiones geométricas y propiedades de los cuerpos moldeados sin recubrir**

	Anillo 8x6x5	Anillo 6x5x4
Diámetro exterior x altura [cm <sup>2</sup> ]	0,48	0,30
Volumen [cm <sup>3</sup> ]	0,184	0,079
Superficie [cm <sup>2</sup> ]	3,063	1,885
Superficie/volumen [cm <sup>-1</sup> ]	16,7	24,0
Volumen/superficie [cm]	0,060	0,042
Densidad aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	2,61	2,61

25 **Tabla 3: Cuerpos de catalizador utilizados**

Designación	Forma del anillo	Propor- ción de aglomere- rante	Propor- ción de la masa activa	BET	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Promo- tores
	(Da x H x Di) <sup>1</sup> [mm]	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[m <sup>2</sup> /g]	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en peso] <sup>4</sup>
Ensayo 1 comparativo							
A0	8x6x5	2,3	8,5	18	87,4	7,5	5,1

ES 2 669 752 T3

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 2 comparativo							
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 3 comparativo							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
C1	8x6x5	1,3	3,1	17	88,0	7,7	4,3
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 1 conforme a la invención							
B0	8x6x5	2,4	8,3	19	87,4	7,5	5,1
D1	8x6x5	2,3	5,2	27	83,6	10,7	5,7
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
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
<sup>1</sup> Da =Diámetro exterior, H = altura, Di = diámetro interior <sup>2</sup> referido al peso total del cuerpo del catalizador <sup>3</sup> referido al peso total de la masa activa <sup>4</sup> predominantemente Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con pequeñas proporciones de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , P y Cs							

**Tabla 4: Parámetros de la carga del ensayo comparativo 1**

Capa x catalizador	Catalizador	Alturas de llenado L <sub>x</sub>	Densidad de vertido	Densidad aparente	Superficie/volumen (del cuerpo inerte)	Forma del anillo	OF <sub>A</sub> /V <sub>x</sub>
		[cm]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	(Da x H x Di) [mm]	[cm <sup>-1</sup> ]
1	A0	40,9	0,92	2,623	16,67	8x6x5	14026

2	A1	160,0	0,91	2,664	16,67	8x6x5	13947
3	A2	60,9	0,91	2,622	16,67	8x6x5	13104
4	A3	59,5	0,91	2,663	16,67	8x6x5	19667

**Tabla 5. Parámetros de la carga del ensayo comparativo 2**

Capa x catalizador	Catalizador	Alturas de llenado L <sub>x</sub>	Densidad de vertido	Densidad aparente	Superficie/volumen (del cuerpo inerte)	Forma del anillo	OF <sub>A</sub> /V <sub>x</sub>
		[cm]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	(Da x H x Di) [mm]	[cm <sup>-1</sup> ]
1	B0	40,0	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	B1	135,3	0,91	2,610	16,67	8x6x5	14065
3	B2.1	60,5	0,90	2,619	16,67	8x6x5	12898
4	B3.1	64,9	0,92	2,643	16,67	8x6x5	18884

**Tabla 6: Parámetros de la carga del ensayo comparativo 3**

Capa x catalizador	Catalizador	Alturas de llenado L <sub>x</sub>	Densidad de vertido	Densidad aparente	Superficie/volumen (del cuerpo inerte)	Forma del anillo	OF <sub>A</sub> /V <sub>x</sub>
		[cm]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	(Da x H x Di) [mm]	[cm <sup>-1</sup> ]
1	B0	40,0	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	C1	155,0	0,90	2,610	16,67	8x6x5	4844
3	B2.1	60,5	0,90	2,619	16,67	8x6x5	12898
4	B3.2	65,0	0,92	2,620	16,67	8x6x5	18415

**Tabla 7: Parámetros de la carga del ensayo 1 conforme a la invención**

Capa x catalizador	Catalizador	Alturas de llenado L <sub>x</sub>	Densidad de vertido	Densidad aparente	Superficie/volumen (del cuerpo inerte)	Forma del anillo	OF <sub>A</sub> /V <sub>x</sub>
		[cm]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	(Da x H x Di) [mm]	[cm <sup>-1</sup> ]
1	B0	41,2	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	D1	154,5	0,90	2,600	16,67	8x6x5	12492
3	B2.2	60,7	0,88	2,573	16,67	8x6x5	12692
4	B3.1	65,4	0,92	2,643	16,67	8x6x5	18884

**Tabla 8: Parámetros de la carga del ensayo 2 conforme a la invención**

Capa x catalizador	Catalizador	Alturas de llenado L <sub>x</sub>	Densidad de vertido	Densidad aparente	Superficie/volumen (del cuerpo inerte)	Forma del anillo	OF <sub>A</sub> /V <sub>x</sub>
		[cm]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	(Da x H x Di) [mm]	[cm <sup>-1</sup> ]
1	B0	39,7	0,89	2,624	16,67	8x6x5	14089
2	E1	155,3	0,96	2,693	24,07	6x5x4	12350
3	B2.1	60,9	0,90	2,619	16,7	8x6x5	12898
4	B3.2	64,3	0,92	2,620	16,7	8x6x5	18415

**Tabla 9: Constitución del catalizador del ensayo comparativo 1**

TOS	Volumen de la corriente de aire	Carga con orto-xileno	SBT	CO	CO <sub>2</sub>	MSA	orto-xileno	Rendimiento en PSA	(CO+CO <sub>2</sub> )/carga
[h]	[Nm <sup>3</sup> ]	[g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]	[°C]	[% en vol.] <sup>1</sup>	[% en vol.] <sup>1</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en vol./g/Nm <sup>3</sup> /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: Constitución del catalizador del ensayo comparativo 2**

TOS	Volumen de la corriente de aire	Carga con orto-xileno	SBT	CO	CO <sub>2</sub>	MSA	orto-xileno	Rendimiento en PSA	(CO+CO <sub>2</sub> )/carga
[h]	[Nm <sup>3</sup> ]	[g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en vol./g/Nm <sup>3</sup> /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

ES 2 669 752 T3

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

**Tabla 11: Constitución del ensayo comparativo 3**

TOS	Volumen de la corriente de aire	Carga con orto-xileno	SBT	CO	CO <sub>2</sub>	MSA	orto-xileno	Rendimiento en PSA	(CO+CO <sub>2</sub> )/carga
[h]	[Nm <sup>3</sup> ]	[g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en vol./g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]
487,3	4,0	41,6	380	0,394	0,908	3,8	0,01	111,8	0,0313
580,4	4,0	52,1	372	0,464	1,147	3,6	0,02	112,3	0,0309
620,0	4,0	54,1	371	0,490	1,160	4,2	0,02	111,9	0,0305
938,0	4,0	54,1	364	0,509	1,199	4,0	0,02	111,3	0,0315
962,0	4,0	54,1	364	0,504	1,180	4,0	0,02	111,7	0,0311
1051,9	4,0	50,6	361	0,467	1,092	3,9	0,03	112,0	0,0308
1062,0	4,0	50,6	360	0,469	1,097	4,0	0,03	111,7	0,0309

**Tabla 12: Constitución del ensayo 1 conforme a la invención**

TOS	Volumen de la corriente de aire	Carga con orto-xileno	SBT	CO	CO <sub>2</sub>	MSA	orto-xileno	Rendimiento en PSA	(CO+CO <sub>2</sub> )/carga
[h]	[Nm <sup>3</sup> ]	[g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en vol./g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]
647,4	4,0	68,0	378	0,604	1,390	4,1	0,02	112,9	0,0293
703,2	4,0	69,9	375	0,613	1,420	4,2	0,03	113,0	0,0291
742,4	4,0	71,0	373	0,599	1,393	4,1	0,02	113,9	0,0280
766,4	4,0	71,0	373	0,610	1,422	4,1	0,02	113,5	0,0286
799,1	4,0	72,1	372	0,573	1,342	4,2	0,03	115,0	0,0265
823,0	4,0	74,0	371	0,602	1,444	4,2	0,03	114,2	0,0276
847,6	4,0	76,0	370	0,634	1,517	4,2	0,03	113,6	0,0283
878,0	4,0	77,9	369	0,640	1,525	4,2	0,03	114,0	0,0278
903,0	4,0	80,1	368	0,649	1,483	4,2	0,02	115,0	0,0266
991,1	4,0	80,9	365	0,645	1,537	3,9	0,03	115,0	0,0270
1037,5	4,0	80,9	362	0,625	1,493	3,9	0,04	115,6	0,0262

ES 2 669 752 T3

1057,3	4,0	80,9	361	0,635	1,580	3,8	0,05	114,8	0,0274
1080,1	4,0	81,5	360	0,636	1,527	3,7	0,02	115,6	0,0266
1102,8	4,0	81,5	360	0,628	1,514	3,7	0,02	115,8	0,0263
1186,0	4,0	76,2	360	0,000	0,000	3,7	0,02	136,9	0,0000
1212,0	4,0	81,2	360	0,598	1,433	3,8	0,02	116,7	0,0250
1224,7	4,0	81,2	360	0,601	1,458	3,8	0,04	116,4	0,0254
1247,5	4,0	81,2	360	0,602	1,447	3,8	0,04	116,6	0,0252
1270,3	4,0	81,2	360	0,602	1,447	3,8	0,04	116,6	0,0252
1354,1	4,0	81,2	354	0,585	1,428	3,5	0,12	117,2	0,0248

Tabla 13: Constitución del ensayo 2 conforme a la invención

TOS	Volumen de la corriente de aire	Carga con orto-xileno	SBT	CO	CO <sub>2</sub>	MSA	orto-xileno	Rendimiento en PSA	(CO+CO <sub>2</sub> )/carga
[h]	[Nm <sup>3</sup> ]	[g/Nm <sup>3</sup> /h/tubo]	[°C]	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en volumen] <sup>1</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>2</sup>	[% en peso] <sup>3</sup>	[% en vol./g/Nm <sup>3</sup> /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	1,77	3,5	0,13	114,5	0,0282

<sup>1</sup> referido al volumen total de la corriente producto  
<sup>2</sup> referido al peso total de la corriente producto  
<sup>3</sup> referido al peso total de orto-xileno empleado

## REIVINDICACIONES

1. Disposición de catalizadores para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación en fase gas 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 de cuerpos de catalizador y al menos una segunda capa de catalizador de cuerpos de catalizador, estando dispuesta la primera capa de catalizador en el lado de entrada de gas, y la segunda capa de catalizador a continuación de la primera capa de catalizador en sentido de la corriente del gas, y presentando los cuerpos de catalizador una capa exterior de masa activa, caracterizada porque en la primera capa de catalizador y/o en la segunda capa de catalizador el contenido de masa activa, en relación al peso total de los cuerpos de catalizador es inferior a 7% en peso, y en la respectiva capa de catalizador la relación de la superficie total de la masa activa al volumen de la capa de catalizador es preferentemente  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a  $20.000\text{ cm}^{-1}$ , de modo particularmente preferido  $12.000\text{ cm}^{-1}$  a  $16.000\text{ cm}^{-1}$ .
2. Disposición de catalizadores según la reivindicación la reivindicación 1, **caracterizada porque** el contenido de masa activa en relación al peso total de los cuerpos de catalizador, de la primera y/o de la segunda capa de catalizadores es inferior a 6%, de modo particularmente preferido inferior a 6% o de modo aun más preferido inferior a 4%.
3. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** en la primera capa del catalizador la relación de la superficie total de la masa activa al volumen de la capa del catalizador de la segunda capa de catalizador se desvía en menos del 15%, preferentemente se desvía en menos del 10%.
4. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la primera capa de catalizador presentan una carga de masa activa superior a la de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador, en relación respectivamente a la masa de los cuerpos de catalizador.
5. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la masa activa de los cuerpos del catalizador presenta una superficie BET más baja que la masa activa de los cuerpos de catalizador de la segunda capa de catalizador.
6. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la primera capa de catalizador presentan una masa activa con un contenido porcentual de  $\text{V}_2\text{O}_5$  más bajo, en relación a la masa de la masa activa, que los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador.
7. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la primera capa de catalizador presentan una masa activa con un contenido porcentual de promotor más bajo, en relación a la masa de la masa activa, que los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador.
8. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** se ha dispuesto al menos una tercera capa de catalizador a continuación de la segunda capa de catalizador en sentido de la corriente del gas, y en la tercera capa de catalizador la relación de la superficie total de la masa activa al volumen de la capa de catalizador de la primera capa de catalizador se desvía en menos de 15%, preferentemente se desvía en menos de 10%.
9. Disposición de catalizadores según la reivindicación 8, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador presentan una menor carga de masa activa que los cuerpos del catalizador de la tercera capa de catalizador, en relación a la masa de los cuerpos del catalizador.
10. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador presentan una menor carga de masa activa que los cuerpos del catalizador de la tercera capa de catalizador, en relación a la masa de los cuerpos del catalizador.
11. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador presentan una masa activa con un contenido porcentual de  $\text{V}_2\text{O}_5$  más elevado, en relación a la masa de la masa activa, que los de la tercera capa de catalizador.
12. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizada porque** los cuerpos del catalizador de la segunda capa de catalizador presentan una masa activa con un contenido porcentual de promotor más elevado, en relación a la masa de la masa activa, que los de la tercera capa de catalizador.
13. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la longitud de la primera capa de catalizador en dirección de la corriente de gas representa 5 a 12% de la longitud del reactor en sentido de la corriente del gas.
14. Disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizada porque** la longitud de

la segunda capa de catalizador en dirección de la corriente de gas representa 30 a 60% de la longitud del reactor en sentido de la corriente del gas.

5 15. Procedimiento para la preparación de anhídrido ftálico por oxidación en fase gas de hidrocarburos aromáticos, **caracterizada porque** un gas educto que contiene un hidrocarburo aromático se hace pasar por una disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones precedentes.

16. Utilización de una disposición de catalizadores según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la preparación de anhídrido ftálico.