

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 166**

51 Int. Cl.:

B01J 35/10 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
C07C 51/31 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 27/198 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2005 PCT/EP2005/012701**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.11.2006 WO06125467**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2005 E 05808201 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 1890813**

54 Título: **Catalizador, así como procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

22.05.2005 WO PCT/EP2005/005546

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

05.06.2018

73 Titular/es:

**SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
Arabellastrasse 4a
81925 München, DE**

72 Inventor/es:

**ESTENFELDER, MARVIN;
HARTSBERGER, HELMUT y
GÜCKEL, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 671 166 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

Catalizador, así como procedimiento para su producción

La invención se refiere a un catalizador, en particular para la producción de anhídrido ftálico (PSA) a través de la oxidación de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina, donde la masa catalíticamente activa del catalizador dióxido de titanio presenta propiedades determinadas.

La producción a gran escala de anhídrido ftálico se logra a través de la oxidación catalítica de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina. Con ese fin, un reactor es llenado con un catalizador adecuado para la reacción, preferentemente un así llamado reactor multitubular, en donde una pluralidad de tubos están dispuestos de forma paralela, y desde arriba o desde abajo es atravesado por una mezcla del (de los) hidrocarburo(s) y un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire. Debido a la intensa formación de calor de esas reacciones de oxidación es necesario lavar los tubos de reacción para evitar los así llamados *hot spots* («manchas calientes») con un medio de transferencia térmica, eliminando así la cantidad de calor producida. Esa energía puede usarse para la producción de vapor. Como medio de transferencia térmica sirve usualmente una masa fundida de sal y aquí, preferentemente, una mezcla eutéctica de NaNO_2 y KNO_3 .

EP 0522871 A1 describe un catalizador para la producción de anhídrido ftálico a través de la oxidación catalítica de fase gaseosa de orto-xileno y/o naftalina con oxígeno molecular o con un gas que contiene oxígeno molecular, y un procedimiento para la producción de anhídrido ftálico, el cual utiliza ese catalizador. El catalizador se produce a través de la aplicación de una masa catalíticamente activa que contiene óxido de vanadio; dióxido de titanio en la modificación de anatasa, con la superficie específica en el rango de 10 hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$; niobio y al menos un elemento seleccionado de potasio, cesio, rubidio y potasio, fósforo y antimonio, sobre un soporte inorgánico resistente al calor. La masa catalíticamente activa se produce a través de la utilización de un compuesto de antimonio pentavalente como fuente de antimonio.

US 2005/0076811 A1 describe un procedimiento para la producción de dióxido de titanio con partículas ultrafinas de la modificación de anatasa, el cual, en comparación con el dióxido de titanio usual que presenta una superficie BET específica, comparable a aquella del dióxido de titanio con partículas ultrafinas, presenta un contenido de cloro más reducido. El dióxido de titanio con las partículas ultrafinas, medido a través del análisis de tamaño de partículas de difracción de láser, posee un valor D_{90} de $2,5 \mu\text{m}$ o menos.

Del mismo modo, para la supresión de los hot spots no deseados un tubo de reacción puede llenarse con catalizador estructurado, debido a lo cual por ejemplo pueden resultar dos o tres capas de catalizador, de catalizadores compuestos de forma diferente. Los sistemas de esa clase ya se conocen como tales por EP 1 082 317 B1 o por EP 1 084 115 B1.

La disposición en capas de los catalizadores tiene además el fin de mantener lo más reducido posible en el PSA crudo el contenido de subproductos no deseados, es decir, de compuestos que en un posible mecanismo de reacción de o-xileno y/o naftalina para formar anhídrido ftálico se encuentran antes del producto de valor propiamente dicho. Entre esos subproductos no deseados figuran principalmente los compuestos o-tolil aldehído y ftalida. La oxidación posterior de esos compuestos para formar anhídrido ftálico aumenta además la selectividad con respecto al producto de valor propiamente dicho.

Junto con los productos de suboxidación mencionados, durante la reacción se presentan también productos de superoxidación. A estos pertenecen el anhídrido maleico, anhídrido citracónico, ácido benzoico y los óxidos de carbono. Una supresión selectiva de la formación de esos subproductos en favor del producto de valor conduce a otro aumento de la productividad y de la rentabilidad del catalizador.

Existe una demanda permanente de catalizadores que posibiliten un aumento de la productividad y de la rentabilidad.

Por tanto, un objeto de la presente invención consiste en desarrollar un catalizador, así como un sistema de catalizador, que evite las desventajas de los catalizadores conocidos por el estado de la técnica, y que posibilita una mejora de la actividad, selectividad y/o vida útil del catalizador.

Según un primer aspecto, la invención se refiere por tanto a un catalizador, en particular para producir anhídrido ftálico a través de oxidación de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina, con un soporte inerte y al menos una capa aplicada sobre el mismo, con una masa catalíticamente activa que contiene TiO_2 , caracterizado porque al menos una parte del TiO_2 utilizado presenta las siguientes propiedades: (a) la superficie BET asciende a más de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, (b) el tamaño de grano primario, determinado mediante difracción de rayos X en polvo según la fórmula de Debye-Scherrer, se ubica preferentemente en más de 210 ángstroms, donde el valor D_{90} del TiO_2 utilizado se ubica entre $0,5$ y $20 \mu\text{m}$, el valor D_{50} en $1,5 \mu\text{m}$ o por debajo y menos del 22 % del volumen total de los poros del TiO_2 utilizado se forma a través de poros con un radio de más de 400 nm. En las reivindicaciones secundarias se indican formas de realización preferentes.

Sin que la invención se limite a la corrección de esa suposición teórica, se supone que a través de la utilización del

dióxido de titanio con las propiedades aquí descritas en un catalizador pueden alcanzarse espacios de reacción particularmente ventajosos para las reacciones deseadas, en particular en la estructura de los poros. Al mismo tiempo, al utilizar el dióxido de titanio según la invención se proporcionan vías de suministro ventajosas para los eductos, hacia los centros reactivos en la superficie del dióxido de titanio, así como vías de derivación para los productos de reacción.

Una característica esencial de la presente invención es la utilización del dióxido de titanio específico, el cual se caracteriza por una superficie BET relativamente elevada, de más de 15 m²/g, en particular de entre aproximadamente 15 y 60 m²/g.

Según otro aspecto de la presente invención se utiliza TiO₂ que presenta un tamaño de grano primario (tamaño de partícula primaria) de más de 210 ángstroms e inferior a 900 ángstroms. Preferentemente, el dióxido de titanio presenta un tamaño de grano primario de aproximadamente más de 210 ángstroms, en particular de aproximadamente más de 250 ángstroms, preferentemente de aproximadamente más de 300 ángstroms, de forma aún más preferente de 320 ángstroms, en particular de al menos 340 ángstroms, de forma aún más preferente de al menos 380 ángstroms. De este modo, se ha comprobado que los granos primarios de TiO₂ de esa clase con el tamaño (mínimo) precedente posibilitan la producción de catalizadores especialmente ventajosos. Preferentemente, el tamaño de grano primario se ubica por debajo de 600 ángstroms, de modo aún más preferente por debajo de 500 ángstroms. El tamaño de grano primario antes indicado, de modo evidente, posibilita la conformación de una estructura no demasiado compacta, sino de poros abiertos, del dióxido de titanio en el catalizador. El tamaño de grano primario del dióxido de titanio se determina mediante difracción de rayos X en polvo según la fórmula de Debye-Scherrer, como se indica en la siguiente parte referida al procedimiento.

De este modo, según un aspecto preferente de la presente invención, de manera llamativa se ha comprobado que, en el caso de la utilización de un dióxido de titanio, en donde al menos 25 %, en particular al menos aproximadamente 40 %, de forma especialmente preferente al menos aproximadamente 50 %, del modo más preferente al menos aproximadamente 60 % del volumen total de los poros se forma con un radio de entre 60 y 400 nm, pueden generarse catalizadores especialmente preferentes.

Según otro aspecto preferente de la presente invención se utiliza TiO₂ que presenta una densidad aparente de menos de 1,0 g/ml, en particular de menos de 0,8 g/ml, de forma especialmente preferente de aproximadamente menos de 0,6 g/ml. Como más preferentes se consideran materiales de TiO₂ con una densidad aparente no superior a aproximadamente 0,55 g/ml. Un procedimiento para determinar la densidad aparente se indica en la siguiente parte referida al procedimiento. De este modo, se ha comprobado que la utilización de un dióxido de titanio con una densidad aparente como la definida anteriormente posibilita la producción de catalizadores especialmente efectivos. Sin que la invención se limite a ello, se supone que la densidad aparente es aquí una medida para una estructura particularmente conveniente de la superficie de TiO₂ puesta a disposición en el catalizador, donde a través de la estructura más suelta, no demasiado compacta, se proporcionan espacios de reacción especialmente convenientes, así como vías de suministro y de derivación para los reactivos, así como para los productos de reacción. Según una forma de realización especialmente preferente, según la invención, el dióxido de titanio utilizado, junto con la distribución de los radios de los poros y el tamaño de grano primario aquí descritos, puede presentar también la densidad aparente aquí definida. Sin embargo, según otro aspecto de la invención se ha comprobado también que ya un material que, independientemente de la distribución de los radios de los poros y del tamaño de grano primario aquí descritos, cumple con la densidad aparente antes definida, de forma imprevista, presenta mejores resultados que los materiales de referencia con una densidad aparente más elevada.

Según otro aspecto de la presente invención, los granos primarios del dióxido de titanio utilizado están unidos al menos parcialmente a aglomerados, los cuales pueden observarse fácilmente por ejemplo en micrografías electrónicas. En tanto se trate de aglomerados de poros abiertos, en particular «a modo de esponjas», se favorece la estructura preferente porosa del dióxido de titanio, no demasiado compacta. Según una forma de ejecución preferente, según la invención, los granos primarios del TiO₂ se unen a aglomerados, en particular aglomerados de poros abiertos, en más del 30 %, en particular en más del 50 %.

Preferentemente, el TiO₂ utilizado (modificación de anatasa) (en todas las capas de catalizador) presenta un contenido de álcali, en particular de Na, de menos de 0,3 % en peso, en particular de menos de 0,2 % en peso, preferentemente de menos de 0,15 % en peso, de modo aún más preferente de menos de 0,02 % en peso, de modo aún más preferente de menos de 0,015 % en peso. Preferentemente, los valores límite anteriores son válidos para Na y K. Según otro aspecto preferente de la invención, la parte de impurezas de álcali (contenido de álcali total) del TiO₂ utilizado, determinada como la suma de las impurezas de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, es menor que 1000 ppm, en particular menor que 500 ppm, de forma especialmente preferente menor que 300 ppm. Un procedimiento para la determinación de la parte de impurezas de álcali del TiO₂ utilizado se indica a continuación, antes de los ejemplos (DIN ISO 9964-3). El contenido de álcali total anterior del TiO₂ posibilita una regulación exacta del contenido de promotor de álcali del catalizador.

La parte de impurezas de álcali, como es conocido por el especialista en la materia, en caso necesario puede reducirse a través de lavado, por ejemplo, con ácido nítrico diluido, a temperatura aumentada, para alcanzar el rango preferente inferior a 1000 ppm. Por ejemplo, el TiO₂ se suspende en 0,1 M HNO₃ y se lava bajo reflujo y mediante

agitación a 90 °C durante la noche, a continuación, se filtra, se lava tres veces con agua doblemente destilada y se seca al aire libre a 150 °C. A continuación, la parte de impurezas de álcali se determina nuevamente y en tanto sea demasiado elevada, el procedimiento antes indicado se repite.

5 Según una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, el catalizador que contiene TiO₂ se utiliza para la oxidación de fase gaseosa de hidrocarburos. Se considera especialmente preferente la utilización para la producción de anhídrido ftálico a través de la oxidación de fase gaseosa de o-xileno, naftalina o mezclas de los mismos. No obstante, en el estado de la técnica se conoce también una pluralidad de otras oxidaciones catalíticas de fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, como benceno, xiloleno, naftalina, tolueno o dureno, para la producción de ácidos carboxílicos y/o de anhídridos carboxílicos. De este modo, se obtienen por ejemplo ácido benzoico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o anhídrido piromelítico. También en reacciones de esa clase puede utilizarse el catalizador según la invención.

10 En general, durante la reacción, una mezcla de un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo, aire, y del material inicial oxidante, es conducida a través de un reactor de lecho fijo, en particular un reactor multitubular, el cual puede componerse de una pluralidad de tubos dispuestos de forma paralela. En los tubos del reactor se encuentra respectivamente un relleno introducido por al menos un catalizador. Anteriormente ya fue planteada la preferencia de un relleno formado por varias capas de catalizador (diferentes).

15 Al utilizar los catalizadores según la invención para producir anhídrido ftálico a través de oxidación de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina, de manera llamativa se comprobó que con los catalizadores según la invención se obtiene una elevada actividad, así como al mismo tiempo una formación reducida de los subproductos no deseados CO_x, es decir CO₂ y CO. Se observa además una muy buena selectividad C₈ y PSA, debido a lo cual se incrementa en total la productividad del catalizador. En muchos casos puede ser importante también la selectividad C₈ elevada y la selectividad CO_x reducida de los catalizadores según la invención. A través de la selectividad CO_x reducida resulta también de manera ventajosa un desarrollo de calor más reducido, así como temperaturas *hot spot* más reducidas. Debido a ello se produce una desactivación más lenta del catalizador en el área *hot spot*.

20 Según una forma de ejecución preferente, el TiO₂ utilizado presenta una superficie BET (DIN 66131) de entre aproximadamente 15 y 45 m²/g, en particular de entre aproximadamente 15 y 30 m²/g.

Asimismo, se considera preferente que hasta el 80 %, en particular hasta el 75 %, de forma especialmente hasta el 70 % del volumen de los poros total se forme a través de poros con un radio de entre 60 y 400 nm.

30 La determinación de los volúmenes, así como partes, de los poros aquí indicados, en tanto no se indique otra cosa, tiene lugar mediante porosimetría de mercurio (según DIN 66133). La información del volumen de los poros total, en la presente descripción, se refiere respectivamente a todo el volumen de los poros medido mediante porosimetría de mercurio, con un tamaño de los radios de los poros de entre 7500 y 3,7 nm.

Los poros con un radio de más de 400 nm, según la invención, representan menos del 22 %, de forma preferente menos del 20 % de todo el volumen de los poros del TiO₂ utilizado.

35 Se considera aún más preferente que aproximadamente del 50 al 75 %, en particular aproximadamente del 50 al 70 %, de forma especialmente preferente aproximadamente del 50 al 65 % de todo el volumen de los poros del TiO₂ se forme a través de poros con un radio de 60 a 400 nm, y que preferentemente aproximadamente del 15 al 25 % de todo el volumen de los poros se forme a través de poros con un radio de más de 400 nm. Con respecto a los radios de los poros más reducidos se considera preferente que menos del 30 %, en particular menos del 20 % de todo el volumen de los poros del dióxido de titanio, se forme a través de poros con un radio de 3,7 a 60 nm. Un rango considerado aquí como especialmente preferente, para esos tamaños de los poros, asciende aproximadamente del 10 a 30 % de todo el volumen de los poros, en particular del 12 al 20 %.

45 Según la invención, el TiO₂ utilizado presenta la siguiente distribución del tamaño de las partículas. El valor D₅₀ (es decir el valor en el cual respectivamente la mitad de las partículas presenta un diámetro de las partículas más grande o más reducido), se ubica en 1,5 µm o por debajo, y el valor D₉₀ del TiO₂ utilizado se ubica entre 0,5 y 20 µm.

Según una forma de realización preferente, el valor D₁₀ se ubica preferentemente en 0,5 µm o por debajo, el valor D₉₀ se ubica preferentemente en 4 µm o por debajo. Preferentemente, el valor D₉₀ del TiO₂ utilizado se ubica entre aproximadamente 1 y 10 µm, de forma especialmente preferente entre aproximadamente 2 y 5 µm. Preferentemente, el dióxido de titanio se encuentra presente en la forma de anatasa.

50 Los materiales de TiO₂ adecuados según la invención pueden adquirirse a través del comercio (por ejemplo, bajo las denominaciones comerciales NT22-B20 y NT22-B30 de la empresa Nano Inc., Ltd., 1108-1 Bongkok Sabong, Jinju, Kyoungnam 660-882 Corea).

55 El especialista en la materia tiene conocimiento también de que el tamaño del grano primario puede aumentar a través de tratamiento térmico o de la calcinación del TiO₂. Por ejemplo, una calcinación puede tener lugar en un horno rotativo a aproximadamente 600 °C por 24 a 48 h, en una mezcla formada por 50 % de vapor de agua y 50 % de aire, para aumentar el tamaño del grano primario. En tanto no se haya alcanzado el tamaño del grano primario

previsto según la invención, el procedimiento puede repetirse. Puesto que al mismo tiempo la superficie BET puede disminuir, debe partirse de un material de TiO_2 con una superficie BET relativamente elevada, para que finalmente se encuentre presente una superficie BET de más de $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Dependiendo de la utilización prevista del catalizador según la invención, junto con el TiO_2 utilizado según la invención, en la masa activa del catalizador pueden estar contenidos los componentes usuales y corrientes para el especialista en la materia. Según una forma de realización posible según la invención, también sólo una parte del dióxido de titanio utilizado para la producción de catalizador puede presentar las propiedades aquí descritas, si bien esto usualmente no se considera preferente. También la forma del catalizador, así como su estructura homogénea o heterogénea, en el sentido de la presente invención, no se encuentra limitada, y puede comprender cualquier forma de realización que sea conocida por el especialista en la materia y que se presente como adecuada para el respectivo campo de aplicación.

En tanto el catalizador según la invención se utilice según una forma de realización especialmente preferente, para la producción de anhídrido ftálico, los así llamados catalizadores recubiertos han dado buenos resultados. Se utiliza de este modo un soporte inerte bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, de cuarzo (SiO_2), porcelana, óxido de magnesio, dióxido de estaño, carburo de silicio, rutilo, alúmina (Al_2O_3), silicato de aluminio, silicato de magnesio (esteatita), silicato de circonio o de mezclas de los materiales anteriores. El soporte puede presentar por ejemplo la forma de anillos, esferas, cuencos o cilindros huecos. Sobre el mismo, en capas relativamente delgadas (pieles), se aplica la masa catalíticamente activa. Sin embargo, pueden aplicarse también dos o varias capas de la misma masa catalíticamente activa, compuestas de forma idéntica o diferente.

Con respecto a los otros componentes de la masa catalíticamente activa del catalizador según la invención (junto con TiO_2) puede remitirse en principio a las composiciones o componentes descritos en el estado de la técnica correspondiente y comunes para el especialista en la materia. Se trata principalmente de sistemas de catalizador que, junto con óxido(s) de titanio, contienen óxidos del vanadio. Catalizadores de esa clase se describen por ejemplo en EP 0 964 744 B1, cuya descripción a ese respecto se considera aquí expresamente a través de la inclusión por referencia en la descripción.

En particular, en el estado de la técnica se describe una serie de promotores para aumentar la productividad de los catalizadores, los cuales pueden utilizarse igualmente en el catalizador según la invención. Entre ellos figuran, entre otros, los metales alcalinos y alcalino-térreos, talio, antimonio, fósforo, hierro, niobio, cobalto, molibdeno, plata, wolframio, estaño, plomo y/o bismuto, así como mezclas de dos o varios de los componentes anteriores. Por ejemplo, en DE 21 59 441 A se describe un catalizador que, junto con dióxido de titanio de la modificación de anatasa, se compone de 1 a 30 % de pentóxido de vanadio y dióxido de circonio. Mediante los promotores individuales pueden influenciarse la actividad y la selectividad de los catalizadores, en particular a través de la reducción o el aumento de la actividad. Entre los promotores que aumentan la selectividad figuran por ejemplo los óxidos de metales alcalinos, mientras que los compuestos oxidicos de fósforo, en particular el pentóxido de fósforo, aumentan la actividad del catalizador a costas de la selectividad.

Para producir los catalizadores según la invención, en el estado de la técnica se describen numerosos procedimientos adecuados, de modo que no se necesita aquí en principio una presentación detallada. Para la producción de catalizadores recubiertos puede remitirse por ejemplo al procedimiento descrito en DE 16 42938 A1 o en DE 1769998 A1, en donde una solución que contiene un disolvente acuoso y/u orgánico o una suspensión de los componentes de la masa catalíticamente activa y/o sus compuestos precursores (denominada también como pulpa) se pulveriza sobre el material soporte en un tambor para recubrir calentado, a temperatura aumentada, hasta que se alcanza el contenido deseado de masa catalíticamente activa, referido al peso total del catalizador. Además, según DE 2106796 A1, puede realizarse la aplicación (recubrimiento) de la masa catalíticamente activa sobre el soporte inerte, en recubridores de lecho fluidizado.

De manera preferente, los así llamados catalizadores recubiertos se producen a través de la aplicación de una capa delgada de 50 a 500 μm de los componentes activos, sobre un soporte inerte (por ejemplo, US 2,035,606). Como soportes han dado buenos resultados en particular esferas o cilindros huecos. Esos cuerpos moldeados ofrecen una densidad de empaquetado elevada en el caso de una pérdida de presión reducida, y reducen el riesgo de la formación de defectos de empaquetado durante el llenado del catalizador en los tubos de reacción.

Los cuerpos moldeados fundidos y sinterizados deben ser resistentes al calor dentro del rango de temperatura de la reacción en desarrollo. Del modo antes indicado, se consideran en particular por ejemplo carburo de silicio, esteatita, cuarzo, porcelana SiO_2 , Al_2O_3 o alúmina.

La ventaja del recubrimiento de cuerpos soporte en el lecho fluidizado es la elevada regularidad del grosor de la capa, la cual desempeña un rol decisivo para el rendimiento catalítico del catalizador. Un recubrimiento especialmente regular se obtiene a través de la pulverización de una suspensión o solución de los componentes activos sobre el soporte calentado, a una temperatura de 80 a 200 °C en el lecho fluidizado, por ejemplo según DE 12 80 756 B, DE 198 28 583 A1 o DE 197 09 589 A1. A diferencia del recubrimiento en tambores para recubrir, en la utilización de cilindros huecos como soporte, en los procedimientos de lecho fluidizado mencionados, puede recubrirse de forma regular también el lado interno del cilindro hueco. Entre los procedimientos de lecho fluidizado antes mencionados se considera ventajoso en particular el procedimiento según DE 197 09 589 A1, ya que, a través del movimiento circular, mayormente horizontal, de los soportes, junto con un recubrimiento regular, se alcanza

también una abrasión reducida de partes de los aparatos.

Para el proceso de recubrimiento, la solución acuosa o suspensión de los componentes activos y de un ligante orgánico, preferentemente un copolímero de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/etileno y estireno/acrilato, se pulveriza sobre el soporte fluidizado, calentado, mediante una o varias boquillas. Se considera especialmente conveniente colocar el líquido de pulverización en el lugar de la velocidad más elevada del producto, debido a lo cual la sustancia que se pulveriza puede distribuirse de modo uniforme en el lecho. El proceso de pulverización continúa hasta que la suspensión se consume o hasta que la cantidad necesaria de componentes activos se encuentra aplicada sobre el soporte.

Según una forma de realización especialmente preferente según la invención, la masa catalíticamente activa del catalizador según la invención, la cual contiene TiO_2 del modo antes definido, se aplica en el lecho fluidizado o lecho de ebullición, con la ayuda de ligantes adecuados, de modo que se genera un catalizador recubierto. Los ligantes adecuados comprenden ligantes orgánicos comunes para el especialista en la materia, preferentemente copolímeros, de manera ventajosa en forma de una dispersión acuosa, de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/acrilato, acetato de vinilo/maleato, así como acetato de vinilo/etileno. De manera especialmente preferente, como ligante se utiliza un adhesivo de polímeros orgánicos o de copolímeros, en particular un adhesivo de acetato de vinilo-copolímero. El ligante utilizado se agrega en cantidades usuales a la masa catalíticamente activa, por ejemplo, con aproximadamente 10 a 20 % en peso, referido al contenido de sólidos de la masa catalíticamente activa. Puede remitirse por ejemplo a EP 744 214 A1. En tanto la aplicación de la masa catalíticamente activa tenga lugar a temperaturas aumentadas de aproximadamente 150 °C, tal como se conoce por el estado de la técnica, es posible una aplicación sobre el soporte sin ligantes orgánicos. Las temperaturas de recubrimiento que pueden emplearse en la utilización de los ligantes antes indicados, según DE 21 06 796 A1, se ubican por ejemplo entre aproximadamente 50 y 450 °C. Los ligantes utilizados se consumen en poco tiempo al calentarse el catalizador, durante la puesta en funcionamiento del reactor llenado. Los ligantes se utilizan en primer lugar para intensificar la adherencia de la masa catalíticamente activa sobre el soporte y para reducir la abrasión durante el transporte y el llenado del catalizador.

Otros procedimientos posibles para producir catalizadores recubiertos para la oxidación de fase gaseosa catalítica de hidrocarburos aromáticos para formar ácidos carboxílicos y/o anhídridos carboxílicos han sido descritos por ejemplo en WO 98/00778 A1, así como en EP 714700 A2. A continuación, a partir de una solución y/o una suspensión de los óxidos metálicos catalíticamente activos y/o de sus compuestos precursores, eventualmente en presencia de vehículos para la producción del catalizador, se produce primero un polvo que a continuación, para la producción del catalizador, se aplica a modo de capas sobre el soporte, eventualmente después del acondicionamiento, así como eventualmente después del tratamiento térmico para generar los óxidos metálicos catalíticamente activos y el soporte recubierto de ese modo se somete a un tratamiento térmico para generar los óxidos metálicos catalíticamente activos o a un tratamiento para eliminar componentes volátiles.

Las condiciones adecuadas para realizar un procedimiento para la oxidación de fase gaseosa de hidrocarburos, en particular para producir anhídrido ftálico a partir de o-xileno y/o de naftalina, son conocidas igualmente por el especialista en la materia, por el estado de la técnica. Se remite en particular a la presentación resumida de K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargana "Phtalic Acid and Derivatives" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol. A. 20, 1992, 181, y la misma se considera en la presente como referencia. A modo de ejemplo, para el estado operativo estacionario de la oxidación se seleccionan las condiciones de contorno conocidas por las referencias precedentes de WO 98/37967 A1 o de WO 99/61433 A1.

Para ello, en primer lugar, los tubos de reacción del reactor se llenan con los catalizadores, los cuales están termostatizados desde el exterior a la temperatura de reacción, por ejemplo, mediante masas fundidas de sal. Sobre el relleno de catalizador preparado, el gas de reacción es conducido a temperaturas de usualmente 300 a 450 °C, preferentemente de 320 a 420 °C, y de forma especialmente preferente de 340 a 400 °C, y a una sobrepresión de usualmente 0,1 a 2,5; preferentemente de 0,3 a 1,5 bar, con una velocidad espacial de usualmente 750 a 5000 h^{-1} .

El gas de reacción suministrado al catalizador se genera usualmente a través del mezclado de un gas que contiene oxígeno molecular, el cual además de oxígeno puede contener también moderadores de reacción adecuados y/o medios de dilución como vapor, dióxido de carbono y/o nitrógeno, con el hidrocarburo aromático oxidante, donde el gas que contiene el oxígeno molecular puede contener usualmente de 1 a 100, preferentemente de 2 a 50 y de forma especialmente preferente de 10 a 30 % molar de oxígeno, de 0 a 30, preferentemente de 0 a 10 % molar de vapor de agua, así como de 0 a 50, preferentemente de 0 a 1 % molar de dióxido de carbono, nitrógeno residual. Para la generación del gas de reacción, el gas que contiene el oxígeno molecular se recubre usualmente con 30 a 150 g por nm^3 de gas del hidrocarburo aromático oxidante.

Según una forma de realización especialmente preferente según la invención, el catalizador según la invención presenta un contenido de masa activa de entre aproximadamente 7 y 12 % en peso, en particular de entre 8 y 10 % en peso, donde la masa activa (masa catalíticamente activa) contiene entre 5 y 15 % en peso de V_2O_5 , de 0 a 4 % en peso de Sb_2O_3 , de 0,2 a 0,75 % en peso de Cs, de 0 a 3 % en peso de Nb_2O_5 . Junto con los componentes anteriores, el resto de la masa activa, al menos en 90 % en peso, preferentemente al menos en 95 % en peso, de forma aún más preferente al menos en 98 % en peso, en particular al menos en 99 % en peso, de forma aún más

preferente al menos en 99,5 % en peso, en particular en 100 % en peso, se compone de TiO_2 . Un catalizador según la invención, de esa clase, puede utilizarse como tal, o por ejemplo en el caso de un catalizador de dos o más capas, como primera capa de catalizador, situada hacia el lado de entrada de gas.

5 Según una forma de realización especialmente preferente según la invención, la superficie BET del catalizador se ubica entre 15 y aproximadamente 25 m^2/g . Asimismo, se considera preferente que una primera capa de catalizador de esa clase presente una parte de longitud de aproximadamente 40 a 60 % de la longitud total de todas las capas de catalizador que se encuentran presentes (longitud total del lecho de catalizador que se encuentra presente).

10 Según otra forma de realización preferente según la invención, el catalizador según la invención presenta un contenido de masa activa de aproximadamente 6 a 11 % en peso, en particular de 7 a 9 % en peso, donde la masa activa contiene de 5 a 15 % en peso de V_2O_5 , de 0 a 4 % en peso de Sb_2O_3 , de 0,05 a 0,3 % en peso de Cs, de 0 a 2 % en peso de Nb_2O_5 . Junto con los componentes anteriores, el resto de la masa activa, al menos en 90 % en peso, preferentemente al menos en 95 % en peso, de forma aún más preferente al menos en 98 % en peso, en particular al menos en 99 % en peso, de forma aún más preferente al menos en 99,5 % en peso, en particular en 100 % en peso, se compone de TiO_2 . Un catalizador de esa clase según la invención puede utilizarse como segunda capa de catalizador, es decir, aguas bajo de la primera capa de catalizador situada hacia el lado de entrada de gas (véase lo anterior). Se considera preferente que el catalizador presente una superficie BET de entre aproximadamente 15 y 25 m^2/g . Se considera preferente además que esa segunda capa ocupe una parte de longitud de aproximadamente 10 a 30 % en peso de la longitud total de todas las capas de catalizador que se encuentran presentes.

20 Según otra forma de realización según la invención, el catalizador según la invención presenta un contenido de masa activa de entre aproximadamente 5 y 10 % en peso, en particular de entre 6 a 8 % en peso, donde la masa activa (masa catalíticamente activa) contiene de 5 a 15 % en peso de V_2O_5 , de 0 a 4 % en peso de Sb_2O_3 , de 0 a 0,1 % en peso de Cs, de 0 a 1 % en peso de Nb_2O_5 . Junto con los componentes anteriores, el resto de la masa activa, al menos en 90 % en peso, preferentemente al menos en 95 % en peso, de forma aún más preferente al menos en 98 % en peso, en particular al menos en 99 % en peso, de forma aún más preferente al menos en 99,5 % en peso, en particular en 100 % en peso, se compone de TiO_2 . Preferentemente, una superficie BET del catalizador, la cual se sitúa un poco más elevada que aquella de las capas situadas más próximas al lado de entrada de gas, se encuentra en el rango de entre 25 y aproximadamente 45 m^2/g . Asimismo, se considera preferente que una tercera capa de catalizador de esa clase presente una parte de longitud de aproximadamente 10 a 50 % de la longitud total de todas las capas de catalizador que se encuentran presentes.

La gestión de temperatura durante la oxidación de fase gaseosa de o-xileno para formar anhídrido ftálico es suficientemente conocida para el especialista en la materia, por el estado de la técnica, donde puede remitirse por ejemplo a DE 10040827 A1.

35 Se ha comprobado que, según una forma de realización preferente, según la invención, los catalizadores que no presentan fósforo en la masa catalíticamente activa, en interacción con el TiO_2 utilizado según la invención, posibilitan actividades particularmente buenas, al mismo tiempo que una selectividad muy elevada. De este modo, se considera aún más preferente que al menos 0,05 % en peso de la masa catalíticamente activa se forme a través de al menos un metal alcalino, calculado como metal alcalino (e). De forma especialmente preferente, como metal alcalino se utiliza cesio.

40 Además, según los resultados del inventor, según una forma de realización, se considera preferente que el catalizador según la invención contenga niobio en una cantidad de 0,01 a 2 % en peso, en particular de 0,5 a 1 % en peso, de la masa catalíticamente activa.

45 Los catalizadores según la invención, de modo habitual, son tratados térmicamente o calcinados (acondicionados) antes de la utilización. De este modo, ha resultado ventajoso que el catalizador se calcine al menos 24 horas a por lo menos 390 °C, en particular entre 24 y 72 horas a por lo menos 400 °C, en un gas que contiene O_2 , en particular en aire. Preferentemente, las temperaturas no deben superar aproximadamente los 500 °C, en particular aproximadamente los 470 °C. No obstante, en principio no se excluyen tampoco otras condiciones de calcinación que sean consideradas adecuadas por el especialista en la materia. Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, el cual comprende los siguientes pasos:

- 55
- a. puesta a disposición de una masa catalíticamente activa como la que se define aquí, la cual contiene el TiO_2 anteriormente caracterizado en detalle;
 - b. puesta a disposición de un soporte inerte, en particular de un cuerpo moldeado soporte inerte;
 - c. aplicación de la masa catalíticamente activa sobre el soporte inerte, en particular en una capa de torbellino o un lecho fluidizado.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere también a la utilización de un dióxido de titanio como el definido anteriormente, para la producción de un catalizador, en particular para la oxidación de fase gaseosa de

hidrocarburos, preferentemente para la oxidación de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina para forma anhídrido ftálico.

PROCEDIMIENTOS

- 5 Para la determinación de los parámetros de los catalizadores según la invención se utilizan los siguientes procedimientos:
1. Superficie BET:

La determinación tiene lugar según el procedimiento BET conforme a DIN 66131; una publicación del procedimiento BET se encuentra también en J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
 - 10 2. Distribución de radios de los poros:

La determinación de la distribución de los radios de los poros y del volumen de los poros del TiO₂ utilizado tuvo lugar mediante porosimetría de mercurio conforme a DIN 66133; presión máxima: 2.000 bar, porosímetro 4000 (empresa Porotec, Alemania), según datos del fabricante.
 - 15 3. Tamaños de grano primario:

La determinación de los tamaños de grano primario (tamaños de partícula primaria) tuvo lugar mediante difracción de rayos X en polvo. El análisis se realizó con un aparato de la empresa Bruker, Alemania: tipo BRUKER AXS - D4 Endeavor. Los difractogramas de rayos X obtenidos se registraron con el paquete de software «DiffracPlus D4 Measurement» según los datos del fabricante y la anchura del valor medio del 100 % del reflejo se evaluó con el software «DiffracPlus Evaluation» según la fórmula de Debye-Scherrer, según los datos del fabricante, para determinar el tamaño de grano primario.
 - 20 4. Tamaños de las partículas:

La determinación de los tamaños de las partículas tuvo lugar según el procedimiento de difracción de láser con un medidor de partículas de Fritsch, Analysette 22 Economy (empresa Fritsch, Alemania) según los datos del fabricante, también con respecto al tratamiento previo de la muestra: la muestra se homogeniza en agua desmineralizada sin el agregado de vehículos y se trata 5 minutos con ultrasonido.
 - 25 5. Contenido de álcali del TiO₂

El contenido de álcali del TiO₂ se determina según DIN ISO 9964-3. De este modo, el álcali se determina mediante ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) y eventualmente se suma al contenido de álcali total del TiO₂.
 - 30 6. Densidad aparente:

La densidad aparente se determinó mediante el TiO₂ utilizado para la producción del catalizador (secado a 150 °C en vacío, no calcinado). Los valores obtenidos se promediaron en base a tres determinaciones. La densidad aparente se determinó llenando un recipiente de 1.000 ml con 100 g del material de TiO₂, y agitándolo aproximadamente 30 segundos.

Un cilindro de medición (capacidad exacta de 100 ml) se pesa vacío en 10 mg. Sobre el mismo, un embudo para polvo con soporte y sujetador se fija mediante la abertura del cilindro. Después de poner en funcionamiento el cronómetro, el cilindro de medición es llenado con el material de TiO₂ dentro de 15 segundos. Con la espátula se sacude posteriormente de forma continua material de relleno, de modo que el cilindro de medición siempre está levemente llenado de forma excedente. Después de 2 minutos, el excedente se quita con la espátula, donde debe prestarse atención a que ninguna fuerza de contacto compacte el material en el cilindro. El cilindro de medición

40 llenado se marca y se pesa.

La densidad aparente se indica en g/l.

La determinación de la superficie BET, de la distribución de los radios de los poros, así como del volumen de los poros, o de los tamaños de grano primario y la distribución del tamaño de las partículas, con respecto al dióxido de titanio, tuvo lugar respectivamente en el material no calcinado, secado a 150 °C en vacío.
 - 45 También los datos en la presente descripción, con respecto a las superficies BET de los catalizadores o de las capas de catalizador, se refieren a las superficies BET del material de TiO₂ respectivamente utilizado (secado en vacío a 150 °C, no calcinado, véase arriba).

En general, la superficie BET del catalizador se determina a través de la superficie BET del TiO₂ utilizado, donde a través de la adición de otros componentes catalíticamente activos se modifica la superficie BET en cierta medida.

50 Este hecho es común para el especialista en la materia. La parte de masa activa (parte de la masa catalíticamente

activa, sin ligantes) se refiere respectivamente a la parte (% en peso) de la masa catalíticamente activa en el peso total del catalizador, incluyendo soportes en la respectiva capa de catalizador, medido después del acondicionamiento durante 4 h a 400 °C.

La invención se explica ahora en detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1: producción de catalizador A (comparación 1)

10 Para la producción del catalizador A con una parte de masa activa de 8 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,40 % en peso de cesio (calculado como cesio), 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio (empresa Sachtleben Chemie GmbH, Duisburgo, denominación comercial: Hombikat T; n.º de lote E3-588-352-001), en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2600 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 17,9 g de pentóxido de vanadio, 7,6 g de trióxido de antimonio, 1,28 g de sulfato de cesio, 1,9 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 364,4 g de dióxido de titanio, 130,5 g de ligante en base a una dispersión al 50 % en peso de agua y acetato de vinilo/copolímero de etileno (Vinnapas® EP 65 W, empresa Wacker) y 1000 g de agua a una temperatura de 70 °C. La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas.

15 El dióxido de titanio presentó una superficie BET de 26 m²/g, una densidad aparente de 1,23 g/ml, un tamaño del grano primario de 200 ángstroms, una distribución de los radios de los poros del 50 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 7500 a 400 nm, 1,7 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 400 a 60 nm, 48 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 60 a 3,7 nm,

20 así como una distribución del tamaño de las partículas de D₁₀ = 12,4 µm, D₅₀ = 31,6 µm, D₉₀ = 64,7 µm, así como un contenido de álcali total (Li + Na + K + Rb + Cs) de más de 2000 ppm.

Ejemplo 2: producción de catalizador B (comparación 2)

25 Para la producción del catalizador B con una parte de masa activa de 8 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,40 % en peso de cesio (calculado como cesio), 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio, en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2200 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 15,1 g de pentóxido de vanadio, 6,4 g de trióxido de antimonio, 1,08 g de carbonato de cesio, 1,5 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 178,62 g de dióxido de titanio, 130,5 g de ligante (véase el ejemplo 1) y 2000 g de agua a una temperatura de 70 °C. La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas.

30 El dióxido de titanio del ejemplo 1 se suspendió en 0,1 M de HNO₃ acuoso y se lavó a reflujo y mediante agitación a 90 °C durante la noche, a continuación, se filtró, se lavó tres veces con agua doblemente destilada y se secó al aire libre a 150 °C. Después de eso, el dióxido de titanio presentó una superficie BET de 24,3 m²/g, una densidad aparente de 1,09 g/ml, un tamaño de grano primario de 200 ángstroms, una distribución de los radios de los poros de

35 52 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 7500 a 400 nm

4,7 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 400 a 60 nm

43 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 60 a 3,7 nm,

así como una distribución del tamaño de las partículas de D₁₀ = 9,8 µm, D₅₀ = 32,5 µm, D₉₀ = 65,1 µm

así como un contenido de álcali total (Li + Na + K + Rb + Cs) de menos de 1000 ppm.

40 Ejemplo 3: producción de catalizador C (comparación 3)

45 Para la producción del catalizador C con una parte de masa activa de 8 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,40 % en peso de cesio (calculado como cesio), 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio, en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2000 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 17 g de pentóxido de vanadio, 7,03 g de trióxido de antimonio, 1,14 g de sulfato de cesio, 1,7 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 195,0 g de dióxido de titanio, 130,5 g de ligante (véase el ejemplo 1) y 2000 g de agua a una temperatura de 70 °C. La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas.

50 El dióxido de titanio (empresa Nano Inc., Ltd., 1108-1 Bongkok Sabong, Jinju, Kyoungnam 660-882 Corea, denominación comercial NT22-B20) presentó una superficie BET de 18 m²/g, una densidad aparente de 0,48 g/ml, un tamaño del grano primario de 390 ángstroms y una distribución de los radios de los poros de

- 43 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 7500 a 400 nm

- 47 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 400 a 60 nm

10 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 60 a 3,7 nm,

así como una distribución del tamaño de las partículas de $D_{10} = 0,4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 1,2 \mu\text{m}$, $D_{90} = 2,8 \mu\text{m}$

y un contenido de álcali total de menos de 1000 ppm.

5 Ejemplo 4: producción de catalizador D (según la invención)

Para la producción del catalizador D con una parte de masa activa de 8 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,40 % en peso de cesio (calculado como cesio), 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio, en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2000 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 17 g de pentóxido de vanadio, 7,03 g de trióxido de antimonio, 1,14 g de sulfato de cesio, 1,7 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 195,0 g de dióxido de titanio, 130,5 g de ligante (véase el ejemplo 1) y 2000 g de agua a una temperatura de 70 °C La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas.

15 El dióxido de titanio (empresa Nano Inc. Ltd., véase arriba, denominación comercial NT22-B30) con una superficie BET de 34 m²/g fue tratado en un horno rotativo a 600 °C durante 48 h, en una mezcla de 50 % vapor de agua y 50 % aire. Después de ese tratamiento de temperatura, el dióxido de titanio presentó una superficie BET de 24 m²/g, una densidad aparente de 0,47 g/ml, un tamaño de grano primario de 349 ángstroms y una distribución de los radios de los poros de

19 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 7500 a 400 nm

66 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 400 a 60 nm

20 16 % del volumen de los poros total a través de poros con un radio de 60 a 3,7 nm,

así como una distribución del tamaño de las partículas de $D_{10} = 0,4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 1,4 \mu\text{m}$, $D_{90} = 16,9 \mu\text{m}$ y un contenido de álcali total de menos de 1000 ppm.

Ejemplo 5: determinación de los datos de rendimiento catalíticos del catalizador A (comparación 1)

25 Un tubo de reacción de 120 cm de largo con un diámetro interno de 24,8 mm se llena con 40 g de catalizador A, diluido con 200 g anillos de esteatita de las dimensiones 8 x 6 x 5 mm, para evitar *hot spots*, sobre una longitud de 80 cm. El tubo de reacción se encuentra en una masa fundida de sal líquida, la cual puede calentarse a temperaturas de hasta 450 °C. En el relleno de catalizador se encuentra un tubo protector de 3 mm con termoelemento instalado, mediante el cual puede observarse la temperatura del catalizador sobre la combinación completa del catalizador. Para determinar los datos de rendimiento catalíticos, sobre el catalizador A son conducidos 60 g/Nm³ de o-xileno (pureza 99,9 %) como máximo a 400 NI aire/h, de modo que se regula una velocidad espacial, referida a la masa de catalizador, de 5,12 l/h x m_{kat} en el caso de una temperatura de catalizador media de 420 °C, y el gas de reacción se analiza en cuanto a sus componentes después de la salida del tubo de reacción. Los resultados de la prueba figuran en la tabla 1.

Ejemplo 6: determinación de los datos de rendimiento catalíticos del catalizador B (comparación 2)

35 Un tubo de reacción de 120 cm de largo con un diámetro interno de 24,8 mm se llena con 40 g de catalizador B, diluido con 200 g anillos de esteatita de las dimensiones 8 x 6 x 5 mm, para evitar *hot spots*, sobre una longitud de 80 cm. Por lo demás se procede como se describe en el ejemplo 5. Los resultados de la prueba figuran en la tabla 1.

Ejemplo 7: determinación de los datos de rendimiento catalíticos del catalizador C (comparación 3)

40 Un tubo de reacción de 120 cm de largo con un diámetro interno de 24,8 mm se llena con 40 g de catalizador B, diluido con 200 g anillos de esteatita de las dimensiones 8 x 6 x 5 mm, para evitar *hot spots*, sobre una longitud de 80 cm. Por lo demás se procede como se describe en el ejemplo 5.

Ejemplo 8: determinación de los datos de rendimiento catalíticos del catalizador D (según la invención)

45 Un tubo de reacción de 120 cm de largo con un diámetro interno de 24,8 mm se llena con 40 g de catalizador B, diluido con 200 g anillos de esteatita de las dimensiones 8 x 6 x 5 mm, para evitar *hot spots*, sobre una longitud de 80 cm. Por lo demás se procede como se describe en el ejemplo 5.

Los resultados de la prueba figuran en la tabla 1.

Tabla 1: Lista de los resultados del ensayo

Ejemplo	Rendimiento [%]	Selectividad C ₈ [mol.- %]	Selectividad PSA [mol.- %]	Selectividad CO _x [mol.- %]
Catalizador A (Ej. 5)	26	55,7	32,2	39,1
Catalizador B (Ej. 6)	55,3	73,7	52,2	21,3
Catalizador C (Ej. 7)	72,4	86,3	71,2	10,1
Catalizador D (Ej. 8)	95,3	85,6	81,9	11,5

Selectividad C₈: selectividad con respecto a todos los productos de valor con 8 átomos de carbono (anhídrido ftálico, ftalida, o-tolil aldehído, ácido o-tolílico) CO_x: suma de monóxido de carbono y dióxido de carbono en el flujo de gas residual

Ejemplo 9: producción de un catalizador de tres capas según la invención

Un catalizador de tres capas según la invención puede obtenerse por ejemplo del siguiente modo: - -

Para la producción de un catalizador E con una parte de masa activa de 9 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,40 % en peso de cesio (calculado como cesio), 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio, en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2000 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 17,0 g de pentóxido de vanadio, 7,0 g de trióxido de antimonio, 1,1 g de sulfato de cesio, 1,65 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 194,9 g de dióxido de titanio con una superficie BET de 18 m²/g (como en el ejemplo 3), 102,1 g de ligante compuesto por una dispersión al 50 % en peso de agua y acetato de vinilo/copolímero de etileno (Vinnapas® EP 65 W, empresa Wacker) y 2000 g de agua a una temperatura de 70 °C. La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas.

Para la producción de un catalizador F con una parte de masa activa de 8 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,20 % en peso de cesio (calculado como cesio), 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio, en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2000 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 15,1 g de pentóxido de vanadio, 6,3 g de trióxido de antimonio, 0,53 g de sulfato de cesio, 1,47 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 173,7 g de dióxido de titanio con una superficie BET de 18 m²/g (como en el ejemplo 3), 101 g de ligante compuesto por una dispersión al 50 % en peso de agua y acetato de vinilo/copolímero de etileno (Vinnapas® EP 65 W, empresa Wacker) y 2000 g de agua a una temperatura de 70 °C. La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas.

Para la producción de un catalizador G con una parte de masa activa de 8 % en peso y la composición de 7,5 % en peso de pentóxido de vanadio, 3,2 % en peso de trióxido de antimonio, 0,2 % en peso de fósforo (calculado como fósforo) y el resto dióxido de titanio, en un así llamado recubridor de lecho fluidizado, 2000 g de cuerpo de esteatita en forma de cilindros huecos del tamaño 8 x 6 x 5 mm fueron recubiertos con una suspensión de 15,1 g de pentóxido de vanadio, 6,25 g de trióxido de antimonio, 1,47 g de dihidrógeno fosfato de amonio, 174,11 g de dióxido de titanio con una superficie BET de 27 m²/g (mezcla en base a NT22-B20 (véase el ejemplo 3) y NT22-B30 (véase el ejemplo 4, sin calcinación), 101 g de ligante compuesto por una dispersión al 50 % en peso de agua y acetato de vinilo/copolímero de etileno (Vinnapas® EP 65 W, empresa Wacker) y 2000 g de agua a una temperatura de 70 °C. La masa activa se aplicó en forma de capas delgadas. La densidad aparente del TiO₂, para los catalizadores E, F y G, se ubicó respectivamente por debajo de 0,5 g/ml, el tamaño de grano primario se ubicó por encima de 340 ángstroms; al menos 25 % del volumen de los poros total se forma a través de poros con un radio de entre 60 y 400 nm.

El orden de las capas de catalizador: 160 cm del catalizador E, 60 cm del catalizador F, 70 cm del catalizador G.

Ejemplo 10: datos de rendimiento catalíticos del catalizador de tres capas según la invención

Un tubo de reacción de 450 cm se llena sucesivamente con 70 cm del catalizador G, 60 cm del catalizador F y 160 cm del catalizador E. El tubo de reacción se encuentra en una masa fundida de sal líquida, la cual puede calentarse a temperaturas de hasta 450 °C. En el relleno de catalizador se encuentra un tubo protector de 3 mm con termoelemento instalado, mediante el cual puede observarse la temperatura del catalizador sobre la combinación completa del catalizador. Para la determinación de los datos de rendimiento catalíticos, sobre esa combinación de catalizador, en el orden DEF, es conducido de 0 a como máximo 70 g/Nm³ de o-xileno (pureza 99,9 %) a 3,6 nm³ aire/h y el gas de reacción es guiado a través de un condensador después de la salida del tubo de reacción, en donde se separan todos los componentes orgánicos del gas de reacción, excepto el monóxido de carbono y el

dióxido de carbono. El producto crudo separado se derrite mediante vapor sobrecalentado, se recolecta y a continuación se pesa.

El rendimiento en bruto se determina del siguiente modo.

Rendimiento máximo PSA en bruto [% en peso]

$$5 \quad \text{Cantidad pesada de PSA en bruto [g] x 100 / suministro de o-xileno [g] x pureza de o-xileno [%100]}$$

Los resultados de la prueba figuran en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Carga máxima	Rendimiento PSA en bruto	Calidad PSA (valor de ffalida en el PAS de reacción)	Temperatura de hot spot y capa de hot spot
Ejemplo 10: Combinación de catalizador E (160 cm) F (60 cm) g (70 cm)	60 g/Nm ³	114,1 % en peso	< 500 ppm	442 °C 55 cm (capa 1)

10 Como puede observarse en la tabla 2, el catalizador según la invención, según el ejemplo 9, muestra un muy buen rendimiento de PSA y una muy buena calidad PSA. De manera ventajosa, el *hot spot* está posicionado en la primera capa de catalizador.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador, en particular para producir anhídrido ftálico a través de oxidación de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina, con un soporte inerte y al menos una capa aplicada sobre el mismo, con una masa catalíticamente activa que contiene TiO₂, **caracterizado porque** al menos una parte del TiO₂ utilizado presenta las siguientes propiedades: (a) la superficie BET asciende a más de 15 m²/g, (b) el tamaño de grano primario, determinado mediante difracción de rayos X en polvo según la fórmula de Debye-Scherrer, se ubica en más de 210 ángstroms y por debajo de 900 ángstroms, donde el valor D₉₀ del TiO₂ utilizado se ubica entre 0,5 y 20 µm, el valor D₅₀ en 1,5 µm o por debajo y menos del 22 % del volumen total de los poros del TiO₂ utilizado se forma a través de poros con un radio de más de 400 nm.
- 10 2. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque la densidad aparente del TiO₂ utilizado se ubica en menos de 1,0 g/ml, preferentemente en menos de 0,8 g/ml, en particular en menos de 0,6 g/ml.
3. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos una parte del TiO₂ utilizado presenta la siguiente propiedad: al menos 25 % del volumen de los poros total se forma a través de poros con un radio de entre 60 y 400 nm.
- 15 4. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos una parte del TiO₂ utilizado presenta un contenido de álcali total de menos de 1000 ppm.
5. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de las partículas primarias del TiO₂ utilizado se ubica en más de 250 ángstroms, en particular en más de 300 ángstroms, de forma aún más preferente en más de 320 ángstroms, de forma aún más preferente en más de 340 ángstroms, de forma aún más preferente en más de 380 ángstroms.
- 20 6. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie BET del TiO₂ utilizado se ubica entre aproximadamente 15 y 60 m²/g, en particular entre aproximadamente 15 y 45 m²/g, de forma especialmente preferente entre 15 y 30 m²/g.
- 25 7. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos aproximadamente 40 %, en particular al menos aproximadamente 50 % del volumen de los poros total del TiO₂ utilizado se forma a través de poros con un radio de entre 60 y 400 nm.
8. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque hasta 70 %, en particular hasta 75 % del volumen de los poros total del TiO₂ utilizado se forma a través de poros con un radio de entre 60 y 400 nm.
- 30 9. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque aproximadamente de 50 a 70 %, en particular aproximadamente de 50 a 65 % del volumen de los poros total del TiO₂ utilizado se forma a través de poros con un radio de 60 a 400 nm.
10. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque menos de 30 %, en particular menos de 20 % del volumen de los poros total del TiO₂ utilizado se forma a través de poros con un radio de 3,7 a 60 nm.
- 35 11. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque aproximadamente 10 a 30 % del volumen de los poros total del TiO₂ utilizado se forma a través de poros con un radio de 3,7 a 60 nm.
12. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el valor D₉₀ del TiO₂ utilizado se ubica entre aproximadamente 1 y 10 µm, de forma especialmente preferente entre 2 y 5 µm.
- 40 13. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se encuentra presente 8 % en peso o más de la masa catalíticamente activa, en particular entre aproximadamente 8 y 15 % de vanadio, calculado como pentóxido de vanadio.
14. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador se calcina o acondiciona al menos 24 horas a >390 °C, preferentemente entre 24 y 72 horas a > 400 °C, en un gas que contiene O₂, en particular aire.
- 45 15. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza sólo una fuente de TiO₂, donde todo el TiO₂ utilizado presenta la superficie BET, así como la distribución del radio de los poros definidas en una o en varias de las reivindicaciones anteriores.
- 50 16. Procedimiento para producir un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el cual comprende los siguientes pasos:
- a. puesta a disposición de una masa activa que contiene TiO₂, con una superficie BET de más de 15 m²/g y un tamaño de grano primario de más de 210 ángstroms y de menos de 900 ángstroms, determinado mediante

difracción de rayos X en polvo según la fórmula de Debye-Scherrer, donde el valor D_{90} del TiO_2 utilizado se ubica entre 0,5 y 20 μm , el valor D_{50} en 1,5 μm o por debajo y menos del 22 % del volumen total de los poros del TiO_2 utilizado se forma a través de poros con un radio de más de 400 nm,

b. puesta a disposición de un soporte inerte, en particular de un cuerpo moldeado soporte inerte,

5 c. aplicación de la masa catalíticamente activa sobre el soporte inerte, en particular en una capa de torbellino o un lecho fluidizado.

10 17. Uso de un dióxido de titanio con una superficie BET de más de 15 m^2/g y un tamaño de grano primario de más de 210 \AA y de menos de 900 \AA , determinado mediante difracción de rayos X en polvo según la fórmula de Debye-Scherrer, donde el valor D_{90} del TiO_2 utilizado se ubica entre 0,5 y 20 μm , el valor D_{50} en 1,5 μm o por debajo y menos del 22 % del volumen total de los poros del TiO_2 utilizado se forma a través de poros con un radio de más de 400 nm, para producir un catalizador, en particular para la oxidación de fase gaseosa de hidrocarburos, preferentemente para la oxidación de fase gaseosa de o-xileno y/o de naftalina para formar anhídrido ftálico.

15 18. Uso según la reivindicación 17, caracterizada porque el dióxido de titanio presenta una densidad aparente de menos de 1,0 g/ml, preferentemente menor a 0,8 g/ml, en particular menor a 0,6 g/ml.

19. Uso según la reivindicación 17 ó 18, caracterizada porque el dióxido de titanio presenta un tamaño de grano primario de más de 250 \AA , en particular de más de 300 \AA , de forma aún más preferente de más de 320 \AA , preferentemente de más de aproximadamente 340 \AA , de forma aún más preferente de más de 380 \AA .