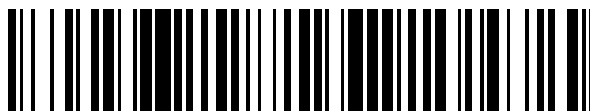


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 578**

51 Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01)

C07D 307/89 (2006.01)

C07C 63/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2014** **PCT/IB2014/062255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014** **WO14207603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2014** **E 14817018 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3013783**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico**

30 Prioridad:

26.06.2013 EP 13173693

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

26.03.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

FISCHER, NICO FREDERIK;
KRÄMER, MICHAEL;
ZÜHLKE, JÜRGEN y
ALLMANN, HANS-MARTIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 705 578 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

Procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, en el cual se conduce una corriente gaseosa que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, de manera continua sobre un catalizador mantenido a temperatura constante y después de la activación del catalizador, se suspende temporalmente el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador.

Una multiplicidad de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácido carboxílico es fabricada industrialmente mediante la oxidación catalítica en fase gaseosa de hidrocarburos como benceno, los xilenos, naftaleno, tolueno o durenos, en reactores de lecho sólido. De este modo puede obtenerse por ejemplo ácido benzoico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico (PSA), ácido isoftálico, ácido tereftálico o anhídrido piromelítico. Por ejemplo se prepara industrialmente anhídrido ftálico mediante oxidación catalítica de o-xileno y/o naftaleno en fase gaseosa. Es un material de partida una mezcla de un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo aire, y el o-xileno y/o naftaleno que va a ser oxidado. La mezcla es conducida por una multiplicidad de tubos dispuestos en un reactor (reactor de haz de tubos), en el cual se encuentra un empaque de por lo menos un catalizador. Para la regulación y mantenimiento constante de la temperatura, los tubos están rodeados por un medio caloportador, por ejemplo un fundido de sal.

La oxidación catalítica en fase gaseosa de o-xileno y/o naftaleno hasta PSA es conocida en general y descrita por ejemplo en el documento WO 2004/103561. Puesto que la reacción es fuertemente exotérmica, dentro del reactor ocurre la formación de máximos de temperatura (denominados puntos calientes), que están comúnmente en el intervalo de temperatura de 400 a 500 °C, en particular en el intervalo de temperatura de 410 a 460 °C. Las temperaturas de punto caliente superiores a 500 °C conducen a una fuerte reducción del rendimiento alcanzable en PSA así como del tiempo de vida del catalizador. Por el contrario, temperaturas muy bajas de punto caliente conducen a un contenido muy alto de productos de baja oxidación en el anhídrido ftálico (en particular ftalida o naftoquinona), con lo cual se perjudica de manera decisiva la calidad del producto. La temperatura de punto caliente depende entre otros de la carga de reactivos de la corriente de gas, de la altura de la carga de catalizador, del estado de envejecimiento del catalizador, de las relaciones características de transferencia de calor del reactor (que dependen entre otros de las dimensiones de tubos del reactor y el volumen del baño de sal) y de la temperatura del medio caloportador.

El ajuste y el mantenimiento de la temperatura constante es con ello de gran importancia para el desempeño del procedimiento, que se mide en primer lugar en el rendimiento obtenido de PSA así como en su pureza. El PSA de alto valor cualitativo (véanse los documentos DE 10 2010 006 854 A1, WO 2011/128814 A1) se distingue por contenido tan bajo como es posible de productos de baja oxidación (en particular ftalida o naftoquinona) y de o-xileno o naftaleno que no reaccionaron, puesto que estas sustancias se separan una de otra sólo muy difícilmente e influyen negativamente en el número de color de PSA puro listo.

Se investigó la influencia de procesos de aproximación y abandono, en la estabilidad de los catalizadores para la oxidación de o-xileno hasta PSA, en el ensayo de modelo y es descrita por H. Bo et al. en Petrochemical Technology 2004, vol. 5, páginas 421 a 423.

El documento DE-A-1958776 describe un procedimiento para la preparación de anhídrido ftálico, en el cual se ajusta la carga completa de catalizador justo después de la formación de un punto caliente. El documento GB-A-1.281.631 divulga un procedimiento para el control de un reactor de PSA, que permite ajustar la temperatura del medio caloportador, en función de la composición del producto. El documento EP 0 061 018 A1 describe un procedimiento para la reactivación de catalizadores de oxidación que contienen vanadio, entre otros mediante tratamiento con trióxido de azufre. El documento DE-A-2340047 divulga un procedimiento para la eliminación de deposiciones de catalizadores, mediante reducción abrupta de la presión de una sobrepresión establecida en el reactor.

Existe una demanda constante por procedimientos mejorados para oxidaciones en fase gaseosa, que haga factible un rendimiento tan alto como sea posible, con elevada selectividad y pureza de producto.

La presente invención basó el objetivo en suministrar un procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico, mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa, que ofrezca un producto tan puro, con elevado rendimiento y al mismo tiempo elevada selectividad, como sea posible.

Este objetivo es logrado mediante un procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico, mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa, en el cual se conduce una corriente de gas que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, sobre un catalizador mantenido a temperatura constante y

después de la activación del catalizador, se interrumpe temporalmente el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador.

Con ello, es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa, en el cual se conduce continuamente una corriente de gas que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, sobre un catalizador mantenido a temperatura constante, caracterizado porque después de la activación del catalizador se interrumpe por un intervalo de tiempo el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador, y al final del intervalo de tiempo se reanuda el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador y se ajusta la temperatura del medio caloportador a un valor más alto que el previo a la interrupción del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador.

Como catalizadores se han establecido para estas reacciones de oxidación los denominados catalizadores de concha, en los cuales la masa catalíticamente activa es aplicada en forma de concha sobre un material inerte de soporte, como esteatita. Como componentes catalíticamente activos de las masas catalíticamente activas de estos catalizadores de concha, se usan en general dióxido de titanio y pentóxido de vanadio. Además, en la masa catalíticamente activa puede estar presente en pequeñas cantidades una multiplicidad de otros compuestos óxidos, que influyen como promotores de la actividad y selectividad del catalizador.

Como materiales inertes de soporte pueden encontrar aplicación prácticamente todos los materiales de soporte del estado de la técnica, como se usan de manera ventajosa en la fabricación de catalizadores de concha para la oxidación de hidrocarburos aromáticos hasta aldehídos, ácidos carboxílicos y /o anhídridos de ácido carboxílico, como por ejemplo cuarzo (SiO_2), porcelana, óxido de magnesio, dióxido de estaño, carburo de silicio, rutilo, arcilla (Al_2O_3), silicato de aluminio, esteatita (silicato de magnesio), silicato de zirconio, silicato de cerio o mezclas de estos materiales de soporte. Los soportes de catalizador pueden ser usados por ejemplo en forma de esferas, anillos, tabletas, espirales, tubos, productos extrudidos o polvo grueso. Las dimensiones de estos vehículos de catalizador corresponden a los soportes de catalizador usados comúnmente para la fabricación de catalizadores de concha, para las reacciones en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos. Preferiblemente se usa esteatita en forma de esferas con un diámetro de 3 a 6 mm o de anillos con un diámetro exterior de 5 a 9 mm y una longitud de 3 a 8 mm y un grosor de pared de 1 a 2 mm.

Para la oxidación catalítica en fase gaseosa de o-xileno y/o naftaleno hasta PSA, los catalizadores adecuados contienen una masa catalíticamente activa, que comprende por lo menos óxido de vanadio y dióxido de titanio y puede ser aplicada en una o varias capas sobre el material de soporte. Al respecto, diferentes capas pueden diferenciarse en su composición.

Preferiblemente, la masa catalíticamente activa contiene, referido a la cantidad total de masa catalíticamente activa, 1 a 40 % en peso de óxido de vanadio calculado como V_2O_5 , y 60 a 99 % en peso de dióxido de titanio calculado como TiO_2 . En formas preferidas de realización, la masa catalíticamente activa puede contener aparte de ello hasta 1 % en peso de un compuesto de cesio calculado como Cs, hasta 1 % en peso de un compuesto de fósforo, calculado como P, y hasta 10 % en peso de óxido de antimonio calculado como Sb_2O_3 . Todos los datos sobre la composición de las masas catalíticamente activas se refieren a su estado calcinado, por ejemplo después de la calcinación del catalizador por una hora a 450 °C.

Comúnmente se usa dióxido de titanio en la forma de anatasa, para masa catalíticamente activa. El dióxido de titanio exhibe preferiblemente una superficie BET de 15 a 60 m^2/g , en particular 15 a 45 m^2/g , de modo particular preferiblemente 13 a 28 m^2/g . El dióxido de titanio usado puede consistir en un dióxido de titanio individual o una mezcla dióxidos de titanio. En este último caso, se determina el valor de la superficie BET como el valor promedio ponderado de la contribución de los dióxidos de titanio individuales. El dióxido de titanio usado consiste por ejemplo ventajosamente en una mezcla de un TiO_2 con una superficie BET de 5 a 15 m^2/g y un TiO_2 con una superficie BET de 15 a 50 m^2/g .

Como fuentes de vanadio son adecuados de modo particular pentóxido de vanadio o metavanadato de amonio. Como fuentes de antimonio son adecuados diferentes óxidos de antimonio, en particular trióxido de antimonio. Además, el vanadio y antimonio pueden también ser usados en forma de un antimonato de compuesto de vanadio (WO 2011/061132). El antimonato de vanadio incorporado en por lo menos una posición en la masa activa puede ser preparado mediante reacción de cualquier compuesto de vanadio y antimonio. Se prefiere la reacción directa del óxido hasta dar un óxido mixto o antimonato de vanadio. El antimonato de vanadio puede exhibir diferentes relaciones molares de vanadio a antimonio, así como dado el caso contener también otros compuestos de vanadio o antimonio y ser usado en mezcla con otros compuestos de vanadio o antimonio.

Como fuentes de fósforo entran en consideración en particular ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, fosfato de amonio o ésteres de ácido fosfórico y sobre todo dihidrogenofosfato de amonio. Como

fuentes de cesio entran en consideración el óxido o hidróxido o las sales que pueden ser transformados por vía térmica en el óxido como carboxilatos, en particular el acetato, malonato u oxalato, carbonato, hidrogenocarbonato, sulfato o nitrato.

Aparte de las adiciones opcionales de cesio y fósforo, en la masa catalíticamente activa puede estar presente en pequeñas cantidades una multiplicidad de otros compuestos óxidos, que como promotores influyen en la actividad y selectividad del catalizador, por ejemplo en lo cual reducen o elevan su actividad. Como tales promotores se mencionan a modo de ejemplo los metales alcalinos, en particular aparte de los mencionados cesio, litio, potasio y rubidio, que son usados comúnmente en forma de su óxido o hidróxido, óxido de talio (I), óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de hierro, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de manganeso, óxido de estaño, óxido de plata, óxido de cobre, óxido de cromo, óxido de molibdeno, óxido de wolframio, óxido de iridio, óxido de tántalo, óxido de niobio, óxido de arsénico, óxido de antimonio, óxido de cerio.

Aparte de los promotores mencionados, entran en consideración aun preferiblemente como aditivos, los óxidos de niobio y wolframio en cantidades de 0,01 a 0,50 % en peso, referidas a la masa catalíticamente eficaz.

La aplicación de la(s) capa(s) del catalizador de concha ocurre de manera conveniente mediante atomización de una suspensión de TiO_2 y V_2O_5 , que contiene dado el caso fuentes de los elementos promotores mencionados anteriormente, sobre el lecho fluido (EP 1670741, WO 2005/030388). Antes del recubrimiento se agita la suspensión preferiblemente por el tiempo suficiente, por ejemplo 2 a 30 horas, en particular 12 a 25 horas, para romper aglomerados de los sólidos suspendidos y obtener una suspensión homogénea. La suspensión tiene normalmente un contenido de sólidos de 20 a 50 % en peso. El medio de suspensión es en general acuoso, por ejemplo agua en sí misma o una mezcla acuosa con un solvente orgánico miscible en agua, como metanol, etanol, isopropanol, formamida y similares.

Por regla general a la suspensión se añaden aglutinantes orgánicos, preferiblemente copolímeros, de manera ventajosa en forma de una dispersión acuosa de ácido acrílico/ácido maleico, vinilacetato/vinillaurato, vinilacetato/acrilato, estireno/acrilato así como vinilacetato/etileno. Los aglutinantes son como dispersiones acuosas corrientes en el mercado, con un contenido de sólidos de por ejemplo 35 a 65 % en peso. La cantidad usada de tales dispersiones de aglutinante es en general de 2 a 45 % en peso, preferiblemente 5 a 35 % en peso, de modo particular preferiblemente 7 a 20 % en peso, referida al peso de la suspensión.

El soporte es transformado en fluido por ejemplo en un aparato de lecho fluido o de capa fluida en una corriente de gas creciente, en particular aire. Los aparatos consisten usualmente en un recipiente cónico o esférico, en el cual se introduce el gas que da fluidez, desde abajo o desde arriba mediante un tubo de inmersión. La suspensión es atomizada en la capa fluida, mediante boquillas desde arriba, lateralmente o desde abajo. Es ventajoso el uso de un tubo de admisión dispuesto en la mitad o de forma concéntrica con el tubo de inmersión. Dentro del tubo de admisión prevalece una elevada velocidad de gas, que transporta hacia arriba la partícula de soporte. En el anillo superior la velocidad está sólo ligeramente por encima de la velocidad de relajación. De este modo, las partículas circulares se mueven de modo vertical. Por ejemplo en el documento DE-A 4006935 se describe un dispositivo de lecho fluido adecuado.

En el recubrimiento del vehículo del catalizador con la masa catalíticamente activa, se aplican en general temperaturas de recubrimiento de 20 a 500 °C, en el que el recubrimiento puede ocurrir bajo presión atmosférica o bajo presión reducida. En general el recubrimiento ocurre a 0 °C a 200 °C, preferiblemente a 20 a 150 °C, en particular a 60 a 120 °C.

El espesor de capa de la masa catalíticamente activa es por regla general 0,02 a 0,2 mm, preferiblemente 0,05 a 0,15 mm. La fracción de masa activa en el catalizador es comúnmente de 5 a 25 % en peso, usualmente 7 a 15 % en peso.

Mediante el tratamiento térmico del precatalizador así obtenido a temperaturas superiores a 200 a 500 °C, se desprende el aglutinante de la capa aplicada, por descomposición térmica y/o combustión. Preferiblemente el tratamiento térmico ocurre in situ en el reactor de oxidación en fase gaseosa.

Ha probado ser ventajoso de modo particular, cuando se usa un relleno de catalizador de diferentes catalizadores, que se diferencian en su actividad catalítica y/o la composición química de su masa activa y que se depositan sucesivamente como ubicaciones en diferentes zonas del reactor. Preferiblemente en la aplicación de dos zonas de reacción, en la primera zona de reacción, por consiguiente ubicada a la entrada de la corriente de gas, se usa un catalizador que en comparación con un catalizador que se ubica en la segunda zona de reacción, por consiguiente ubicada a la salida de la corriente de gas, exhibe una actividad catalítica ligeramente menor. En general se modula la reacción, mediante el ajuste de temperatura, de modo que en la primera zona reacciona la mayor parte de los hidrocarburos aromáticos presentes en la corriente gaseosa, para máximo rendimiento. Preferiblemente se usa un sistema de catalizador de tres a cinco ubicaciones, en particular sistema de catalizador de tres y cuatro

ubicaciones. Por ejemplo en el documento EP 1084115 se describe un sistema de catalizador de tres ubicaciones para la oxidación de o-xileno hasta PSA.

En lugar de ubicaciones de los diferentes catalizadores delimitadas una por otra, puede causarse también una transición quasicontinua de las ubicaciones y con ello una modificación quasi homogénea de la composición de masa activa o su contenido, insertando en la transición de una ubicación hacia la siguiente ubicación, una zona con una mezcla de los catalizadores que se siguen uno a otro.

La longitud del relleno de la primera ubicación (KL1) de catalizador está preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 %, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 15 a 30 % de la totalidad de la altura de relleno de catalizador en el reactor. Los reactores típicos exhiben una altura de relleno de 250 cm a 400 cm. Dado el caso las ubicaciones de catalizador pueden estar distribuidas también en varios reactores.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se conduce una corriente de gas que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, de manera continua sobre un catalizador tal, que está mantenido a temperatura ambiente. Usualmente el oxígeno molecular es tomado del aire. Como hidrocarburos aromáticos se usan preferiblemente los xilenos o naftalenos así como sus mezclas, de modo particular preferiblemente o-xileno o naftaleno así como sus mezclas. La oxidación catalítica en fase gaseosa de o-xileno y/o naftaleno hasta PSA es ejecutada frecuentemente en un reactor de haz de tubos, en cuyos tubos se encuentra el catalizador en forma de un relleno. Sobre este relleno de catalizador se conduce una corriente de gas que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, a temperaturas de en general 300 a 450 °C, preferiblemente 320 a 420 °C y de modo particular preferiblemente 340 a 400 °C, y a una presión de en general 100 a 250 kPa, preferiblemente 30 a 150 kPa, y con una velocidad espacial de en general 750 a 5.000 h⁻¹, preferiblemente 2.000 a 5.000 h⁻¹. La corriente de gas (materia prima gaseosa) conducida al catalizador es creada en general mediante mezcla de un gas que contiene oxígeno molecular, que aparte de oxígeno puede contener aún moderadores de reacción y/o diluyentes adecuados, como vapor, dióxido de carbono y/o nitrógeno, con el o-xileno y/o naftaleno que van a ser oxidado. La corriente de gas contiene en general 1 a 100 % molar, preferiblemente 2 a 50 % molar y de modo particular preferiblemente 10 a 30 % molar de oxígeno. En general esta corriente de gas es cargada con 5 a 140 g/Nm³, preferiblemente 60 a 120 g/Nm³ y de modo particular preferiblemente 80 a 120 g/Nm³ de o-xileno y/o naftaleno. La corriente de gas es calentada previamente antes de su entrada del reactor, a temperaturas de 150 a 350 °C.

Para el control de las temperaturas máximas que ocurren en el reactor durante la reacción, el catalizador en el reactor es mantenido a temperatura constante, tal vez rodeando los tubos del reactor con un medio caloportador, por ejemplo un baño de sal. En el uso de un catalizador de varias capas pueden encontrar uso también varios circuitos separados de baño de sal, con los cuales pueden mantenerse a temperatura constante las ubicaciones individuales separadamente y de manera diferente.

El tiempo de vida de tales catalizadores es en general de aproximadamente 4 a 5 años. La activación de un nuevo catalizador tiene que ocurrir muy cuidadosamente, debido a su elevada actividad inicial. Por ello, de modo usual inicialmente se comienza con una carga relativamente baja de corriente de gas con hidrocarburo aromático y se eleva ésta gradualmente durante varios meses hasta el valor objetivo deseado de aproximadamente 80 a 120 g/Nm³. En el marco de esta invención es válido un catalizador como es activado, en tanto haya sido puesto en contacto al menos una vez a una temperatura de reacción de por lo menos 300 °C con una corriente de gas que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular.

En una forma de realización de la invención, después de la activación del catalizador se interrumpe por un periodo de tiempo el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador. Esto puede suceder por ejemplo cuando ya no se añade hidrocarburo aromático a la corriente de gas conducida sobre el catalizador. Entonces, durante el intervalo de tiempo de acuerdo con la invención se conduce sobre el catalizador una corriente de gas libre de hidrocarburo, la cual puede variar en su composición. Por ejemplo, durante el intervalo de tiempo pueden conducirse sobre el catalizador aire o gases inertes como nitrógeno o gases nobles (por ejemplo argón) o sus mezclas con aire. El contenido de oxígeno de la corriente de gas puede estar enriquecido también y ser por ejemplo de hasta 50 % en volumen.

En otra forma de realización de la invención, se suprime la corriente de gas conducida sobre el catalizador. Al respecto, puede interrumpirse directamente la corriente de gas o disminuirse gradualmente sobre un cierto intervalo de tiempo, hasta que se alcanza una interrupción completa. De manera ventajosa se interrumpe primero el suministro del hidrocarburo aromático a la corriente de gas y se purga al reactor con una corriente de gas libre de hidrocarburo como se describió anteriormente, hasta que en el reactor no se encuentra ya hidrocarburo. A continuación se suprime completamente el suministro de gas al reactor.

En todo caso, durante el intervalo de tiempo de acuerdo con la invención, se mantiene el catalizador a su

temperatura de reacción de por lo menos 300 °C, por ejemplo manteniendo constante la temperatura del baño.

La duración del intervalo de tiempo de acuerdo con la invención, durante el cual no se suministra hidrocarburo aromático al catalizador después de su activación, puede variar muy ampliamente y estar entre algunos minutos y hasta un año. En una forma preferida de realización de la invención, la longitud de este intervalo de tiempo está en el intervalo de 30 minutos a 200 días, en una forma de realización preferida de modo particular en el intervalo de 1 hora a 120 días, en una forma de realización preferida de modo muy particular en el intervalo de 2 hora a 60 días.

La interrupción de acuerdo con la invención del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador puede ocurrir en cualquier momento después de la activación del catalizador. Para obtener inmediatamente el mejoramiento alcanzable de la calidad del producto con el procedimiento de acuerdo con la invención, es ventajosa una ejecución del procedimiento tan oportuna como sea posible. El procedimiento puede ser ejecutado también ya durante la fase inicial que por regla general dura varios meses, por consiguiente aun antes de que se alcance la carga máxima pretendida de materia prima gaseosa con hidrocarburo aromático.

Al final del periodo de tiempo durante el cual al catalizador no se suministra hidrocarburo aromático, después de su activación de acuerdo con la invención, se usa nuevamente la corriente de gas de acuerdo con la invención y se suministra nuevamente por lo menos un hidrocarburo aromático. Al respecto, en una forma de realización de la invención, se eligen los mismos ajustes para la temperatura del medio caloportador, la corriente de gas y la carga de la corriente de gas con hidrocarburo aromático, que fueron usados antes de la interrupción del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador.

De acuerdo con la invención, al final del intervalo de tiempo se ajusta la temperatura del medio caloportador a un valor superior al previo a la interrupción del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador. En una forma preferida de realización de la invención, se ajusta la temperatura del medio caloportador a 1 a 5 °C mayor que la previa a la interrupción del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador, de modo particular preferiblemente en 1 a 3 °C.

En otra forma preferida de realización de la invención, al final del intervalo de tiempo de acuerdo con la invención se ajusta la carga de la corriente de gas con hidrocarburo aromático al catalizador, a un valor inferior al previo a la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático. En una forma de realización de la invención preferida de modo particular, la carga de la corriente de gas con hidrocarburo aromático es ajustada a un valor, que es inferior en 5 a 30 % al previo a la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático al catalizador.

En caso que después de la reanudación del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador, se elijan ajustes para la temperatura del medio caloportador, la corriente de gas y la carga de corriente de gas con hidrocarburo aromático, que se desvían de los ajustes que fueron usados antes de la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático al catalizador, entonces por regla general pueden en el periodo de pocos días restaurarse los ajustes a los valores que habían sido usados antes de la interrupción del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se alcanza un claro mejoramiento en la calidad del producto, expresado en contenidos reducidos de hidrocarburos aromáticos que no reaccionaron y también en productos con baja oxidación como ftalida o naftoquinona en el PSA obtenido.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado también para oxidaciones catalíticas en fase gaseosa, para la preparación de otros ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácido carboxílico, para el mejoramiento de la calidad del producto.

Otro objetivo de la invención es el uso del procedimiento descrito anteriormente, para el mejoramiento de la calidad del producto en la preparación de anhídrido ftálico.

Los siguientes ejemplos aclaran la invención, sin limitarla.

Ejemplos

Ejemplo 1 (no cae bajo las reivindicaciones):

Ubicación 1 de catalizador (KL1) (antimonato de vanadio como fuente de V y Sb):

Preparación del antimonato de vanadio:

Se suspendieron 2.284,1 g de pentóxido de vanadio y 1.462 g de trióxido de antimonio (Antraco ACC-BS, aproximadamente 4 % de valentinita y 96 % de senarmontita; Sb₂O₃ ≥ 99,8 % en peso; As ≤ 800 ppm en peso, Pb ≤ 800 ppm en peso, Fe ≤ 30 ppm en peso de Fe, promedio de tamaño de partícula = 1,4 µm) en 5,6 litros de agua

desmineralizada y se agitó la suspensión por 15 horas bajo reflujo. A continuación se enfrió la suspensión a 80°C y se secó mediante secado por atomización. Al respecto, la temperatura de entrada de estuvo en 340°C, la temperatura de escape en 110°C. El polvo atomizado así obtenido tenía una superficie BET de 89 m²/g y exhibía un contenido de vanadio de 32 % en peso así como un contenido de antimonio de 30 % en peso. El producto exhibía los siguientes componentes cristalinos: valentinita (ICPDS: 11-0689): aproximadamente 3%; senarmontita (ICPDS: 43-1071): aproximadamente 2%; antimonato de vanadio (ICPDS: 81-1219): aproximadamente 95%. El tamaño promedio de cristalita del antimonato de vanadio fue de aproximadamente 9 nm.

Formación de suspensión y recubrimiento:

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) con dimensiones de 7 mm x 7 mm x 4 mm en un aparato de lecho fluido con 752 g de una suspensión de 4,4 g de carbonato de cesio, 413,3 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 CT; anatasa, superficie BET 27 m²/g), 222,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 86,9 g de antimonato de vanadio (preparado como se describió anteriormente), 1.870,1 g de agua desmineralizada y 76,7 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,4 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7,1 % de V₂O₅, 4,5 % de Sb₂O₃, 0,50 % de Cs, el resto TiO₂.

Posición 2 de catalizador (KL2) (pentóxido de vanadio y trióxido de antimonio como fuente de V o de Sb):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) con dimensiones de 7 mm x 7 mm x 4 mm en un aparato de lecho fluido con 920 g de una suspensión de 3,0 g de carbonato de cesio, 446,9 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 133,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 45,4 g de pentóxido de vanadio, 11,6 g de trióxido de antimonio, 1.660,1 g de agua desmineralizada y 104,5 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 10,0 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7,1 % de V₂O₅, 1,8 % de Sb₂O₃, 0,38 % de Cs, el resto TiO₂.

Posición 3 de catalizador (KL3) (pentóxido de vanadio y trióxido de antimonio como fuente de V o de Sb):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) con dimensiones de 7 mm x 7 mm x 4 mm en un aparato de lecho fluido con 750 g de una suspensión de 2,33 g de carbonato de cesio, 468,7 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 76,3 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 48,7 g de pentóxido de vanadio, 16,7 g de trióxido de antimonio, 1.588,0 g de agua desmineralizada y 85,2 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,4 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7,95 % de V₂O₅, 2,7 % de Sb₂O₃, 0,31 % de Cs, el resto TiO₂.

Posición 4 de catalizador (KL4) (pentóxido de vanadio y trióxido de antimonio como fuente de V o de Sb):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) con dimensiones de 7 mm x 7 mm x 4 mm en un aparato de lecho fluido con 760 g de una suspensión de 1,7 g de carbonato de cesio, 370,1 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 CT; anatasa, superficie BET 27 m²/g), 158,6 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 67,3 g de pentóxido de vanadio, 14,8 g de trióxido de antimonio, 1.587,9 g de agua desmineralizada y 86,3 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,7 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 11 % de V₂O₅, 2,4 % de Sb₂O₃, 0,22 % de Cs, el resto TiO₂.

Posición 5 de catalizador (KL5) (pentóxido de vanadio y trióxido de antimonio como fuente de V o de Sb):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) con dimensiones de 7 mm x 7 mm x 4 mm en un aparato de lecho fluido con 850 g de una suspensión de 389,8 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 CT; anatasa, superficie BET 27 m²/g), 97,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 122,4 g de

pentóxido de vanadio, 1.587,9 g de agua desmineralizada y 96,5 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 9,1 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 20 % de V₂O₅, 0,38 % de P, el resto TiO₂.

La oxidación catalítica de o-xileno hasta anhídrido ftálico fue ejecutada en un reactor de tubos enfriado con baño de sal con un diámetro interno de tubo de 25 mm. Desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor se empacaron 80 cm de KL1, 60 cm de KL2, 70 cm de KL3, 50 cm de KL4 y 60 cm de KL5 en un tubo de hierro de 3,5 m de longitud con el ancho libre de 25 mm. Para la regulación de la temperatura, el tubo de hierro estaba rodeado por un fundido de sal, una termocápsula de 4 mm de diámetro exterior con elemento incorporado de tracción sirvió para la medición de la temperatura del catalizador.

El tubo era atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de tiempo de circulación de 172 días a una temperatura de baño de sal de 346°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h y una carga de o-xileno de 100 g/Nm³ se interrumpió por 6 horas el suministro del gas materia prima al catalizador y se reemplazó por nitrógeno (presión a la entrada del reactor = 26 kPa). Después de las 6 horas se admitió al catalizador nuevamente aire cargado con o-xileno bajo condiciones idénticas a las previas a la suspensión, es decir una temperatura de baño de sal de 346°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h y una carga de o-xileno de 100 g/Nm³. Después de otros cuatro días se analizó la composición del producto gaseoso (véase la tabla 1).

Tabla 1:

	Antes de la suspensión	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	4
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	4,0	4,0
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	100	100
Temperatura del baño de sal [°C]	346	346
o-Xileno [% en peso]	0,071	0,070
Ftalida [% en peso]	0,119	0,100

Se encontró que bajo condiciones idénticas, mejoró la calidad del producto después de la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático al catalizador, reconocible por la disminución del contenido del producto de baja oxidación ftalida, para concentración constante de o-xileno en el producto.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Un tubo que corresponde al descrito en el Ejemplo 1 y que también está lleno con el mismo relleno de catalizador que el descrito en el Ejemplo 1, fue atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de 249 días de tiempo de circulación a una temperatura de baño de sal de 351°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h y una carga de o-xileno de 100 g/Nm³ se interrumpió el suministro del gas materia prima al catalizador, por 52 días y se reemplazó por nitrógeno (presión de entrada al reactor = 26 kPa). A continuación se dio inicio nuevamente al catalizador a una temperatura elevada de baño de sal y una carga reducida de o-xileno. En un periodo de dos semanas se alcanzaron los ajustes previos a la suspensión y se analizó la composición de producto gaseoso (véase la tabla 2).

Tabla 2:

	Antes de la suspensión	Nueva operación	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	52	66
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	4,0	4,0	4,0
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	100	70	100

Temperatura del baño de sal [°C]	348	352	347,7
o-Xileno [% en peso]	0,021		0,012
Ftalida [% en peso]	0,054		0,032

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

La oxidación catalítica de o-xileno hasta anhídrido ftálico fue ejecutada en un reactor de tubos enfriado con baño de sal, con un diámetro interior de tubo de 25 mm. Desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor se colocaron 90 cm de KL1, 60 cm de KL2, 70 cm de KL3, 50 cm de KL4 y 60 cm de KL5 en un tubo de hierro con una longitud de 3,5 m con el ancho libre de 25 mm. Para la regulación de la temperatura, el tubo de hierro estaba rodeado por un fundido de sal, una termocápsula con un diámetro exterior de 4 mm con elemento incorporado de tracción, sirvió para la medición de la temperatura del catalizador.

El tubo fue atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de 50 días de circulación, a una temperatura de baño de sal de 360°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h y una carga de o-xileno de 83 g/Nm³, se interrumpió el suministro del gas materia prima al catalizador. Se purgó el reactor por aproximadamente 2 minutos con aire y a continuación se ajustó la alimentación de gas por 3 días completos. A continuación se dio inicio nuevamente al catalizador a una temperatura elevada de baño de sal, una carga reducida de o-xileno y una corriente reducida de aire. Dentro de un período de 7 días se alcanzaron los ajustes como eran los previos a la desconexión y se analizaron los productos secundarios en la composición gaseosa de producto (véase la tabla 3).

Tabla 3:

	Antes de la suspensión	Nueva operación	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	3	10
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	4,0	3,8	4,0
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	83	67	83
Temperatura del baño de sal [°C]	360	363	360
o-Xileno [% en peso]	0,011		0,009
Ftalida [% en peso]	0,025		0,019

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

Un tubo que corresponde al descrito en el Ejemplo 3 y que también está lleno con el mismo relleno de catalizador que el descrito en el Ejemplo 3, fue atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de 12 días de circulación a una temperatura de baño de sal de 367°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h y una carga de o-xileno de 58 g/Nm³, se interrumpió el suministro del gas materia prima al catalizador. Se purgó el reactor por aproximadamente 2 minutos con aire y a continuación se ajustó la alimentación de gas por 12 horas completas. A continuación se dio inicio nuevamente al catalizador a una temperatura elevada de baño de sal, una carga constante de o-xileno y una corriente reducida de aire. Dentro de un periodo de 8 días se alcanzaron los ajustes como eran previamente a la desconexión y se analizaron los productos secundarios en la composición gaseosa de producto (véase la tabla 4).

Tabla 4:

	Antes de la suspensión	Nueva operación	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	0	8
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	4,0	3,8	4,0
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	58	58	58

Temperatura del baño de sal [°C]	367	370	367
o-Xileno [% en peso]	0,093		0,046
Ftalida [% en peso]	0,199		0,107

Ejemplo 5 (no cae bajo las reivindicaciones)

- Un tubo que corresponde al descrito en el Ejemplo 3 y que también está lleno con el mismo relleno de catalizador que el descrito en el Ejemplo 3, fue atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de 89 días de circulación a una temperatura de baño de sal de 367°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h y una carga de o-xileno de 58 g/Nm³, se interrumpió el suministro del gas materia prima al catalizador. Se purgó el reactor por aproximadamente 2 minutos con aire y a continuación se ajustó la alimentación de gas por 12 horas completas. A continuación se dio inicio nuevamente al catalizador, a una temperatura constante del baño de sal, una carga reducida de o-xileno y una corriente reducida de aire. Dentro de un periodo de 5 días se alcanzaron los ajustes como eran previamente a la desconexión y se analizaron los productos secundarios en la composición gaseosa de producto (véase la tabla 5).

Tabla 5:

	Antes de la suspensión	Nueva operación	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	0	5
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	4,0	3,5	4,0
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	92	87	92
Temperatura del baño de sal [°C]	348	348	348
o-Xileno [% en peso]	0,047		0,037
Ftalida [% en peso]	0,071		0,062

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)

- La oxidación catalítica de o-xileno hasta anhídrido ftálico fue ejecutada en un reactor industrial de tubos enfriado con baño de sal, con un diámetro interior de tubo de 25 mm. Desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor se colocaron 81 cm de KL1, 70 cm de KL2, 85 cm de KL3, 50 cm de KL4 y 60 cm de KL5 en un tubo de hierro con una longitud de 4,0 m con el ancho libre de 25 mm. Para la regulación de la temperatura, el tubo de hierro estaba rodeado por un fundido de sal.
- El tubo fue atravesado desde arriba hacia abajo con 3,8 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 98 a 99 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de 213 días de circulación se mantuvo constante por 9 días la temperatura del baño de sal a 345°C, una corriente de aire de 3,8 Nm³/h y una carga de o-xileno de 95,4 g/Nm³ y a continuación se analizaron los productos secundarios en la composición gaseosa de producto (véase la tabla 6).

Tabla 6:

Tiempo de circulación [días]	213	222
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	3,8	3,8
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	95,4	95,4
Temperatura del baño de sal [°C]	345	345
o-Xileno [% en peso]	0,08	0,08
Ftalida [% en peso]	0,08	0,08

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

Un tubo que corresponde al descrito en el Ejemplo 6 y que también está lleno con el mismo relleno de catalizador que el descrito en el Ejemplo 6, fue atravesado desde arriba hacia abajo con 3,8 Nm³ de aire por hora, con carga de o-xileno al 98 a 99 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. Después de 273 días de tiempo de circulación se mantuvo constante por 21 días la temperatura del baño de sal en 345°C, una corriente de aire de 3,8 Nm³/h y una carga de o-xileno de 95,9 g/Nm³ y se analizaron los productos secundarios en la composición gaseosa de producto (véase la tabla 7).

Tabla 7:

Tiempo de circulación [días]	273	294
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	3,8	3,8
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	95,9	95,9
Temperatura del baño de sal [°C]	345	345
o-Xileno [% en peso]	0,06	0,06
Ftalida [% en peso]	0,06	0,07

Ejemplo 8 (no cae bajo las reivindicaciones)

Posición 1 de catalizador (KL1)

Formación de suspensión y recubrimiento:

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 855 g de una suspensión de 6,9 g de carbonato de cesio, 574,6 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 30,6 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 1.588,0 g de agua desmineralizada y 97,1 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,9 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 5 % de V₂O₅, 0,2 % de Nb₂O₅, 0,92 % de Cs, el resto de TiO₂.

Posición 2 de catalizador (KL2):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 960 g de una suspensión de 5,0 g de sulfato de cesio, 394,4 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 CT; anatasa, superficie BET 27 m²/g), 169,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 43,3 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 0,6 g de sulfato de potasio, 0,7 g de dihidrogenofosfato de amonio, 1.584,8 g de agua desmineralizada y 109 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 9,0 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7 % de V₂O₅, 0,2 % de Nb₂O₅, 0,6 % de Cs, 0,04 % K, 0,03 % P el resto TiO₂.

Posición 3 de catalizador (KL3):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 950 g de una suspensión de 3,5 g de sulfato de cesio, 395,6 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 CT; anatasa, superficie BET 27 m²/g), 169,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 42,9 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 0,6 g de sulfato de potasio, 0,7 g de dihidrogenofosfato de amonio, 1.585,6 g de agua desmineralizada y 107,9 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de

esteatita fue de 9,0 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7 % de V_2O_5 , 0,2 % de Nb_2O_5 , 0,35 % de Cs, 0,04 % de K, 0,03 % de P, el resto TiO_2 .

Posición 4 de catalizador (KL4):

5 Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 780 g de una suspensión de 442,78 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 111,3 g de pentóxido de vanadio, 1,7 g de trióxido de wolframio, 3,8 g de dihidrogenofosfato de amonio, 1.443,6 g de agua desmineralizada y 88,6 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

10 Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,0 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 20 % de V_2O_5 , 0,18 % de P, 0,24 % de W, el resto TiO_2 .

15 La oxidación catalítica de o-xileno/naftaleno hasta anhídrido ftálico fue ejecutada en un reactor de tubos enfriado con baño de sal, con un diámetro interior de tubo de 25 mm. Desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor se colocaron 80 cm de KL1, 80 cm de KL2, 90 cm de KL3 y 70 cm de KL4 en un tubo de hierro con una longitud de 3,5 m con el ancho libre de 25 mm. Para la regulación de la temperatura, el tubo de hierro estaba rodeado por un fundido de sal, una termocápsula con un diámetro exterior de 4 mm con elemento incorporado de tracción sirvió para la medición de la temperatura del catalizador.

20 El tubo fue atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 0 a 40 g/Nm³ y naftaleno técnico de 37 a 42 g/Nm³. Después de un tiempo de circulación de 5 días a una temperatura de baño de sal de 377°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h, una carga de o-xileno de 10 g/Nm³ y una carga de naftaleno de 41,2 g/Nm³, se interrumpió el suministro del gas materia prima al catalizador, por 2 horas y se reemplazó por nitrógeno. Después de las 2 horas, se admitió sobre el catalizador nuevamente aire cargado con o-xileno y naftaleno, con idénticas condiciones a las previas a la suspensión, es decir una temperatura del baño de sal de 377°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h, una carga de o-xileno de 10 g/Nm³ y una carga de naftaleno de 41,2 g/Nm³. Después de otro día, se analizó la composición del producto gaseoso (véase la tabla 8).

Tabla 8:

	Antes de la suspensión	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	1
Cantidad de aire [Nm ³ /h]	4,0	4,0
Carga [g _{o-x} /Nm ³]	10	10
Carga [g _{naftaleno} /Nm ³]	41,2	41,2
Temperatura del baño de sal [°C]	377	377
o-Xileno [% en peso]	0,035	0,008
Ftalida [% en peso]	0,044	0,013
Naftoquinona [% en peso]	2,145	1,157

30 Se encontró que bajo idénticas condiciones, mejoró la calidad del producto después de la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático al catalizador, reconocible por la disminución del contenido de los productos de baja oxidación ftálica y naftoquinona, para concentración constante de o-xileno- y naftaleno en el producto.

Ejemplo 9 (no cae bajo las reivindicaciones)

Posición 1 de catalizador (KL1)

Formación de suspensión y recubrimiento:

35 Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 870 g de una suspensión de 6,92 g de carbonato de cesio, 562,34 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 42,86 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 1.587,96 g de agua desmineralizada y 98,8 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato

de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,9 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 4,62 % de V_2O_5 , 0,28 % de Nb_2O_5 , 0,99 % de Cs, el resto TiO_2 .

5 Posición 2 de catalizador (KL2):

Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 970 g de una suspensión de 5,3 g de sulfato de cesio, 562,3 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 39,0 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 1.441,6 g de agua desmineralizada y 110,2 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 9,0 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7 % de V_2O_5 , 0,2 % de Nb_2O_5 , 0,67 % de Cs, el resto TiO_2 .

Posición 3 de catalizador (KL3):

15 Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 900 g de una suspensión de 3,5 g de sulfato de cesio, 565,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 42,9 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 1.441,6 g de agua desmineralizada y 102,2 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

20 Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 9,0 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7 % de V_2O_5 , 0,2 % de Nb_2O_5 , 0,4 % de Cs, el resto TiO_2 .

Posición 4 de catalizador (KL4):

25 Se recubrieron 2 kg de anillos de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos con dimensiones de 8 mm x 6 mm x 5 mm en un aparato de lecho fluido con 865 g de una suspensión de 198,3 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 CT; anatasa, superficie BET 20 m²/g), 368,3 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; anatasa, superficie BET 7 m²/g), 42,9 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 5,1 g de dihidrogenofosfato de amonio, 1.587,9 g de agua desmineralizada y 98,3 g de aglutinante orgánico (copolímero de acetato de vinilo y laurato de vinilo en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso). Después de calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 9,6 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7 % de V_2O_5 , 0,2 % de Nb_2O_5 , 0,22 % de P (incorporado en la suspensión como dihidrogenofosfato), el resto TiO_2 .

35 La oxidación catalítica de o-xileno/naftaleno hasta anhídrido ftálico fue ejecutada en un reactor de tubos enfriado con baño de sal, con un diámetro interior de tubo de 25 mm. Desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor se colocaron 80 cm de KL1, 80 cm de KL2, 90 cm de KL3 y 90 cm de KL4 en un tubo de hierro con una longitud de 3,5 m con el ancho libre de 25 mm. Para la regulación de la temperatura, el tubo de hierro estaba rodeado por un fundido de sal, una termocápsula con un diámetro exterior de 4 mm con elemento incorporado de tracción sirvió para la medición de la temperatura del catalizador.

40 El tubo fue atravesado desde arriba hacia abajo con 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno al 99 a 99,4 % en peso, de 0 a 25 g/Nm³ y naftaleno técnico de 38 a 41 g/Nm³. Después de un tiempo de circulación de 4 días, a una temperatura de baño de sal de 380°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h, una carga de o-xileno de 0 g/Nm³ y una carga de naftaleno de 40 g/Nm³, se interrumpió por 4 horas el suministro del gas materia prima al catalizador y se reemplazó por nitrógeno. Después de las 4 horas, se admitió sobre el catalizador nuevamente aire cargado con naftaleno, con idénticas condiciones a las previas a la suspensión, es decir una temperatura del baño de sal de 380°C, una corriente de aire de 4 Nm³/h, una carga de o-xileno de 0 g/Nm³ y una carga de naftaleno de 40 g/Nm³. Después de otro día se analizó la composición del producto gaseoso (véase la tabla 9).

Tabla 9:

	Antes de la suspensión	Después de la suspensión
Días desde la suspensión	0	1

Cantidad de aire [Nm^3/h]	4,0	4,0
Carga [$\text{g}_{\text{o-x}}/\text{Nm}^3$]	0	0
Carga [$\text{g}_{\text{naftaleno}}/\text{Nm}^3$]	40	40
Temperatura del baño de sal [$^{\circ}\text{C}$]	380	380
o-Xileno [% en peso]	0	0
Ftalida [% en peso]	0	0
Naftoquinona [% en peso]	1,267	0,516

Se encontró que, bajo idénticas condiciones, mejoró la calidad del producto después de la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático al catalizador, reconocible por la disminución del contenido del producto de baja oxidación naftoquinona, para concentración constante de naftaleno en el producto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de anhídrido ftálico mediante oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, en el cual se conduce una corriente gaseosa que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, de manera continua sobre un catalizador mantenido a temperatura constante, **caracterizado porque** después de la activación del catalizador, se suspende por un espacio de tiempo el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador y al final del espacio de tiempo se reinicia el suministro del por lo menos un hidrocarburo aromático al catalizador y se ajusta la temperatura del medio caloportador a un valor superior al previo a la interrupción del suministro del hidrocarburo aromático al catalizador.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la duración del espacio de tiempo está en el intervalo de 30 minutos a 200 días.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** durante el espacio de tiempo se conduce sobre el catalizador una corriente de gas libre de hidrocarburo.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la corriente de gas libre de hidrocarburo conducida sobre el catalizador contiene entre el 0 y el 50 % en volumen de oxígeno y el resto es aire, nitrógeno y/o gases nobles.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** durante el espacio de tiempo no se conduce ninguna corriente de gas sobre el catalizador.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al final del espacio de tiempo, la carga de la corriente de gas con hidrocarburo aromático es ajustada a un valor más bajo al que había previamente a la interrupción del suministro de hidrocarburo aromático al catalizador.