

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 768**

51 Int. Cl.:

C07C 51/265 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01)

C07C 63/16 (2006.01)

C07D 307/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2014 PCT/IB2014/062256**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14207604**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2014 E 14818631 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3013784**

54 Título: **Procedimiento para el arranque de un reactor de oxidación en fase gaseosa**

30 Prioridad:

26.06.2013 EP 13173691

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

25.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 717 768 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 el arranque de un reactor de oxidación en fase gaseosa

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa.

5 Una multiplicidad de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos es fabricada técnicamente mediante la oxidación catalítica en fase gaseosa de hidrocarburos como benceno, los xilenos, naftaleno, tolueno o durenio, en reactores de lecho sólido. De esta forma puede obtenerse por ejemplo ácido benzoico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico (PSA), ácido isoftálico, ácido tereftálico o anhídrido piromelítico. En general, se conduce una mezcla de un gas y el material de partida que va a ser oxidado, a través de un reactor con una multiplicidad de
10 tubos, en los cuales se encuentra un relleno de un catalizador. Para la regulación de la temperatura, por regla general los tubos están rodeados por un medio caloportante, por ejemplo un producto fundido de sal.

A pesar de este mantenimiento constante de la temperatura, debido a la elevada exotermia de las reacciones, dentro de relleno de catalizador pueden formarse las denominadas "manchas calientes" (*Hot Spots*), en las cuales la temperatura es esencialmente más alta que en el resto del relleno. Estas "manchas calientes" inducen
15 reacciones secundarias indeseadas, como por ejemplo la oxidación total del material de partida o conducen a la formación de productos secundarios indeseados. Aparte de ello, existe el peligro de que el catalizador - dependiendo de la temperatura en la mancha caliente - se deteriore de manera irreversible.

Para atenuar estas manchas calientes se procedió en la técnica a disponer catalizadores con actividad diferencial, en capas en el relleno de catalizador. Los catalizadores pueden ser dispuestos por ejemplo de modo que el catalizador menos activo es puesto en contacto primero con la mezcla de reacción, es decir está en el relleno en el acceso del gas, mientras el catalizador más activo se encuentra en la descarga del gas (documentos EP 163 231, EP 25 46 268). El documento DE 10 2005 009 473 describe un catalizador de varias capas para la fabricación de PSA, en el cual la primera capa de catalizador colocada en el lado de acceso del gas, posee una actividad de catalizador más alta que la segunda capa de catalizador. La actividad de las siguientes capas aumenta hacia el
25 lado de escape del gas, es decir la tercera capa de catalizador dispone de una actividad más elevada que la segunda. El documento WO2006/053732 describe una estructura de catalizador, en la cual la actividad del catalizador de las capas individuales aumenta desde el lado de acceso del gas hacia el lado de descarga del gas. Además, se describe como posibilidad que dentro de esta estructuración, capas individuales estén interrumpidas por capas previas o intermedias más activas. Las estructuraciones de actividad en las cuales la capa de catalizador que se encuentra inmediatamente en el lado de acceso del gas (es decir la primera capa de catalizador) es la capa menos activa, sobre la cual sigue una segunda capa de catalizador más activa, sobre la cual a su vez sigue una tercera capa de catalizador menos activa (con una actividad entre la de la primera capa y la de la segunda capa) y en las cuales la actividad de las capas de catalizador posiblemente aún siguientes aumenta adicionalmente, son concebibles de acuerdo con ello.

35 Para la operación inicial ("arranque") de un catalizador, se lleva el relleno de catalizador comúnmente mediante calentamiento externo del reactor hasta una temperatura, que está por encima de la temperatura de operación posterior. Por regla general, el catalizador es preformado por varias horas a esta temperatura en una corriente de gas, el cual contiene en general oxígeno (por ejemplo WO2006/131480).

Preferiblemente el reactor es calentado a 100 °C por una corriente de aire de 0,5 a 1 Nm³/h/tubo. Se espera la descomposición del aglutinante orgánico en el catalizador, entre 100 °C y 250 °C (WO2005/11862) y en particular preferiblemente la corriente de aire aumenta por tubo en este intervalo de temperatura. Puede hacerse seguimiento a la desintegración térmica del aglutinante mediante análisis de la corriente de salida del reactor con (como se describe en los documentos EP1831147, EP2024351 y EP2027102) o sin reactor adicional. La desviación temprana común de los productos de descomposición después del reactor o del reactor adicional, hacia el
45 ambiente puede ser omitida para el mejoramiento de la protección ambiental, cuando existe la posibilidad del tratamiento del gas de escape. Son formas posibles de realización de este tratamiento de gas de escape, un lavado de gas de escape unido a una combustión térmica o catalítica del gas de escape o una combustión directa del gas de escape. A temperaturas por encima de 250 °C hasta la temperatura máxima de por ejemplo 400 °C se disminuye la corriente de aire por tubo, preferiblemente a 0,1 a 1 Nm³/h/tubo. A la temperatura máxima, el reactor es dejado preferiblemente por 12 a 48 h antes de que la temperatura disminuya a la verdadera temperatura de arranque.
50

Una vez iniciada la verdadera reacción de oxidación mediante la introducción de los hidrocarburos aromáticos en la corriente de gas, se mantiene la temperatura de reacción por la pronunciada exotermia de la transformación y puede reducirse gradualmente el calentamiento externo y finalmente suspenderse. La formación de una pronunciada mancha caliente impide sin embargo una rápida elevación de la carga de corriente de gas, puesto que
55

desde una determinada temperatura de mancha caliente, el catalizador se deteriora de manera irreversible. Por ello la carga de la corriente de gas con el hidrocarburo que va a ser oxidado, es elevada en pequeñas etapas, mientras simultáneamente se reduce lentamente la temperatura del medio caloportante, para mantener tan baja como sea posible la altura absoluta de la temperatura de la mancha caliente.

5 Se entiende por el tiempo de arranque en general al intervalo de tiempo desde el primer impacto de un catalizador con el reactivo, hasta alcanzar un estado de producción esencialmente estacionario. Por regla general, el tiempo de arranque debería ser máximo 10% del tiempo útil del catalizador, el cual puede estar en el intervalo de varios años (véase WO 2011/128814). De acuerdo con el documento EP 2280921, el tiempo de arranque está por ejemplo para un catalizador de PSA en un intervalo de 2 a 8 semanas.

10 A partir del estado de la técnica se conocen algunos procedimientos de arranque. De este modo el documento DE 22 12 947A describe un procedimiento para la fabricación de PSA, en el cual al comienzo se regula a 370 a 410 °C la temperatura del baño de sal y se conduce una cantidad de aire de por lo menos 1 Nm³/h con una carga de por lo menos 33 g de o-xileno/Nm³ a través de un reactor de tubos, de modo que se forma una temperatura de mancha caliente de 450 a 465 °C en el primer tercio del relleno.

15 El documento DE 198 24 532 divulga un procedimiento para la fabricación de PSA, en el cual la carga de la corriente de gas fue elevada a un flujo volumétrico constante de 4 Nm³/h en un periodo de varios días, de 40 g/Nm³ a 80 g/Nm³ de o-xileno.

El documento DE 10 2005 031 465 divulga un procedimiento en el cual el relleno de catalizador entra en operación entre 360 y 450 °C con una corriente de aire de 1 a 3,5 Nm³/h y una carga de o-xileno de 20 a 65 g/Nm³. Al respecto, en el primer 7 a 20 % del relleno de catalizador se forma una temperatura de mancha caliente de 360 a menos de 450 °C.

El documento EP 22080921 describe un procedimiento para el arranque de un reactor de oxidación en fase gaseosa, para la oxidación de o-xileno hasta anhídrido ftálico mediante un catalizador de varias capas, en el que la carga inicial es inferior en al menos 30 g/Nm³ que la carga objetivo y la temperatura inicial es superior en al menos 30 °C a la temperatura objetivo. La carga objetivo es indicada con 60 a 110 g/Nm³ y la temperatura objetivo con 340 a 365 °C.

El documento DE10 2010 006 854 describe un procedimiento en el cual se regula la temperatura del relleno de catalizador, primero a 365 a 395 °C y se admite una corriente de aire de 0,5 a 5 Nm³/h, en lo cual la corriente de aire posee una carga de hidrocarburos de 10 a 110 g/Nm³. Al respecto, se forma una mancha caliente en el último 10 a 25 % del relleno de catalizador.

Para poder usar tan rápidamente como sea posible la totalidad de capacidad de un catalizador, el tiempo de arranque debería ser tan corto como fuera posible. Aparte de una limitación de la elevación de carga por unidad de tiempo, para limitar la temperatura de mancha caliente en el relleno de catalizador, sin embargo, en el tiempo de arranque juega un papel importante también ya la productividad (es decir producto fabricado/unidad de tiempo) y la calidad del producto. La oxidación de por ejemplo o-xileno hasta PSA es una reacción consecutiva, que transcurre a través de diferentes productos intermedios como por ejemplo o-toluilaldehído y ftálica (Krajewski et al., React. Kinet. Catal. Lett., 1977, vol. 6, páginas 461 a 466). Así mismo, estos productos intermedios tienen que reaccionar en el curso de la reacción de manera tan cuantitativa como sea posible, como el reactivo o-xileno. En el gas de salida del reactor se pretenden contenidos de o-xileno y ftálica de en cada caso < 0,1 % en peso.

40 De acuerdo con el documento DE 10 20120 006 854 puede contrarrestarse un deterioro de la calidad del producto por elevación de la temperatura de reacción, por ejemplo mediante (a) elevación de la temperatura de lecho caliente, o (b) mediante disminución de la cantidad de aire para carga constante de hidrocarburos. Esto va acompañado sin embargo con un descenso en la cantidad de producto, puesto que en el caso (a) desciende la selectividad y en el caso (b) se usa una menor cantidad de reactivo y con ello también se transforma menos.

45 El desempeño del procedimiento para la fabricación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa se mide en primera línea con los rendimientos obtenidos así como con su pureza. Por ejemplo se destaca PSA cualitativamente de alto valor (véanse los documentos DE 10 2010 006 854 A1, WO 2011/128814 A1) mediante contenido tan bajo como sea posible tanto de productos de suboxidación (en particular ftálica o naftoquinona) como también de o-xileno o naftaleno que no reaccionaron, puesto que éstas sustancias se dejan separar una de otra sólo muy difícilmente e influyen negativamente en el número de color del PSA terminado puro.

50 La influencia de procesos de arranque e interrupción de operación sobre la estabilidad de catalizadores para la oxidación de o-xileno hasta PSA fue investigada en el modelo experimental y descrita por H. Bo et al. en Petrochemical Technology 2004, vol. 5, páginas 421 a 423.

En el documento WO 2009/124947 A1 se ilustra que se conocen procedimientos en los cuales durante el arranque de la oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa, desciende la temperatura del medio caloportante, mientras de modo paralelo a ello se eleva la carga objetivo.

5 Existe una necesidad constante por procedimientos mejorados para la oxidación en fase gaseosa, que permitan 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 ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos, mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa que, para elevado rendimiento y simultáneamente elevada selectividad, permita acceso a productos tan puros como sea posible.

10 Este objetivo se logra mediante un procedimiento para la fabricación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa, en el cual para carga igual o casi igual de hidrocarburos e igual o casi igual flujo volumétrico, suspenda por un cierto tiempo la disminución continua de la temperatura de reacción.

15 Con ello, es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos 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, continuamente a través de un catalizador con temperatura regulada mediante un medio caloportante, caracterizado porque durante el arranque del reactor la temperatura del medio caloportante desciende desde una temperatura en el intervalo de 380 a 410 °C a una temperatura en el intervalo de 340 a 365 °C y al respecto se mantiene constante durante por lo menos 24 horas con un cambio de menos de 0,1 °C por 24 horas, y entretanto no se elevan en más de 3 % ni la carga de la corriente de gas con hidrocarburos ni el volumen de corriente de gas.

En una forma preferida de realización de la invención, en el intervalo de tiempo durante el cual se mantiene constante la temperatura del medio caloportante, se aumenta la carga de la corriente de gas con hidrocarburos en máximo 1,5 %.

25 En otra forma preferida de realización de la invención, en el intervalo de tiempo durante el cual se mantiene constante la temperatura del medio caloportante, el volumen de corriente de gas aumenta en máximo 2,5 %.

En la fabricación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa, al comienzo del arranque el medio caloportante que rodea al reactor es calentado usualmente a una temperatura de 380 a 410 °C, que entonces es reducida gradualmente hasta una temperatura de 340 a 365 °C mientras simultáneamente se eleva la carga de la corriente de gas con hidrocarburos de aproximadamente 25 a 30 g/Nm³ a aproximadamente 70 a 120 g/Nm³. Al respecto, puede elevarse la carga de la corriente de gas con hidrocarburos por ejemplo con una rata de 0,5 a 10 g/Nm³ por día.

30 En general, la temperatura inicial es al menos 30 °C más alta que la temperatura de operación, usualmente 35 a 50 °C más alta que la temperatura de operación. La temperatura de operación es vista como la temperatura del medio caloportante en el estado estacionario, es decir después de terminada la fase de arranque, durante la operación productiva del reactor. Para compensar la actividad decreciente del catalizador, en el estado de operación la temperatura del medio caloportante puede sin embargo ser aumentada ligeramente en el largo plazo (en menos de 10 °C/año).

40 En el marco de esta invención, se entiende por reducción gradual de la temperatura del medio caloportante, una disminución medible de la temperatura del medio caloportante de por lo menos 0,1 °C por 24 horas. En el marco de esta invención, se entiende por mantenimiento constante de la temperatura del medio caloportante, que la temperatura del medio caloportante cambia en menos de 0,1 °C por 24 horas.

El volumen de corriente de gas usado en el procedimiento de acuerdo con la invención está determinado por el tamaño del reactor y el tiempo de residencia necesario para la respectiva transformación y está usualmente en el intervalo de 0,5 a 5 Nm³/h por tubo de reactor, preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 4,2 Nm³/h.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado por ejemplo para la oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos C₆ a C₁₀ aromáticos como benceno, los xilenos, tolueno, naftaleno o dureneno (1,2,4,5-tetrametilbenceno) hasta ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos como anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido benzoico y/o anhídrido piromelítico. El procedimiento es adecuado en particular para la preparación de anhídrido ftálico a partir de o-xileno y/o naftaleno. Las reacciones en fase gaseosa para la preparación de anhídrido ftálico son conocidas en general y descritas por ejemplo en WO 2004/103561 en la página 6.

Como catalizadores se han establecido para estas reacciones de oxidación, los denominados catalizadores de concha, en los cuales la masa con actividad catalítica es aplicada en forma de conchas sobre un material inerte de soporte, como esteatita. Como componentes catalíticamente activos de las masas catalíticamente activas de estos catalizadores de conchas se usan en general dióxido de titanio y pentóxido de vanadio. Además, en la masa catalíticamente activa pueden estar presentes en pequeñas cantidades una multiplicidad de otros compuestos de óxidos, que como promotores influyen en 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 ventajosamente en la fabricación de catalizadores de conchas, para la oxidación de hidrocarburos aromáticos hasta aldehídos, ácidos carboxílicos y /o anhídridos de ácidos carboxílicos, 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, extrudidos o gravilla. Las dimensiones de estos soportes de catalizador corresponden a los soportes de catalizador usados comúnmente para la fabricación de catalizadores de conchas, 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 pueden ser aplicados sobre el material de soporte en una o varias capas. Diferentes capas pueden diferenciarse al respecto, en su composición.

Preferiblemente, la masa catalíticamente activa contiene, referido a la cantidad total de la 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 . Aparte de ello, en formas preferidas de realización, la masa catalíticamente activa puede contener 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 de la composición de la masa catalíticamente activa 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 Anatas para masas catalíticamente activas. El dióxido de titanio exhibe preferiblemente una superficie BET de 15 a 60 m^2/g , en particular 15 a 45 m^2/g , en particular preferiblemente 13 a 28 m^2/g . El dióxido de titanio usado puede consistir en un dióxido de titanio individual o una mezcla de dióxidos de titanio. En este último caso, el valor de la superficie BET es determinado como 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 en 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 ser usados también en forma de un compuesto de antimonato de vanadio (WO 2011/061132). El antimonato de vanadio aplicado en por lo menos una capa en la masa activa puede ser preparado mediante reacción de cualquier compuesto de vanadio y antimonio. Se prefiere la reacción directa de los óxidos, a un óxido mixto o antimonato de vanadio. El antimonato de vanadio pueden exhibir diferentes relaciones molares de vanadio a antimonio, así como dado el caso también contener 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, cesio y fósforo pueden estar presentes en la masa catalíticamente activa en pequeñas cantidades de una multiplicidad de otros compuestos de óxido, que como promotores influyen en la actividad y selectividad del catalizador, por ejemplo disminuyendo o elevando su selectividad. Como tales promotores se mencionan por ejemplo los metales alcalinos, en particular aparte de los mencionados cesio, litio, potasio y rubidio, que normalmente son usados en forma de sus óxidos o hidróxidos, 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.

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

5 La aplicación de la(s) capa(s) del catalizador de conchas ocurre de manera conveniente mediante atomización de una suspensión de TiO_2 y V_2O_5 , que dado el caso contiene fuentes de los elementos promotores mencionados anteriormente, sobre el soporte fluido (EP 1670741, WO 2005/030388). Antes del recubrimiento, se agita la suspensión preferiblemente por un tiempo suficiente, por ejemplo 2 a 30 horas, en particular 12 a 25 horas, para desintegrar los aglomerados de sólidos suspendidos y obtener una suspensión homogénea. Normalmente, la suspensión tiene un contenido de sólidos de 20 a 50 % en peso. En general el medio de suspensión es 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.

10 Por regla general, a la suspensión se añaden aglutinantes orgánicos, preferiblemente copolímeros, ventajosamente en forma de una dispersión acuosa de ácido acrílico/ácido metacrílico, vinilacetato/vinillaurato, vinilacetato/acrilato, estireno/acrilato así como vinilacetato/etileno. Los aglutinantes son comunes en el comercio como dispersiones acuosas, 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, en particular preferiblemente 7 a 20 % en peso, referida al peso de la suspensión.

20 El soporte es fluidizado por ejemplo en un aparato de lecho fluido o lecho turbulento en una corriente de gas ascendente, en particular aire. Los aparatos consisten usualmente en un recipiente cónico o esférico, al cual se introduce el gas que da fluidez, desde abajo o desde arriba mediante un tubo de inmersión. La suspensión es atomizada en el lecho turbulento mediante boquillas desde arriba, lateralmente o desde abajo. Es ventajoso el uso de un tubo de admisión dispuesto en el centro o de modo concéntrico con el tubo de inmersión. Dentro del tubo de admisión prevalece una velocidad de gas alta, que transporta hacia arriba las partículas de soporte. En el anillo exterior la velocidad de gas está solo ligeramente por encima de la velocidad de relajación. De este modo las partículas se mueven verticalmente en forma de círculo. Por ejemplo en el documento DE-A 4006935 se describe un dispositivo adecuado de lecho fluido.

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

30 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 está comúnmente en 5 a 25 % en peso, usualmente 7 a 15 % en peso.

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

40 Ha probado ser en particular ventajoso, 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 son empacados sucesivamente como capas en diferentes zonas del reactor. Preferiblemente en la aplicación de dos zonas de reacción, en la primera zona de reacción ubicada por consiguiente en el acceso de la corriente de gas se usa un catalizador, que en comparación con el catalizador que se encuentra en la segunda zona de reacción ubicada por consiguiente en la descarga de la corriente de gas, exhibe una actividad catalítica ligeramente menor. En general, la reacción es modulada por el ajuste de temperatura, de modo que para máximo rendimiento, en la primera zona reacciona la mayor parte de los hidrocarburos aromáticos presentes en la corriente de gas. Preferiblemente se usan sistemas de catalizadores con tres a cinco capas, en particular sistemas de catalizador de tres y cuatro capas. Por ejemplo en EP 1084115 se describe un sistema de catalizador de tres capas para la oxidación de oxileno hasta PSA.

50 En lugar de capas de los diferentes catalizadores que colindan mutuamente, puede causarse también una transición cuasicontinua de las capas y con ello un cambio cuasiuniforme de la composición de masas activas o de su contenido, insertando en la transición de una capa a la siguiente capa una zona con una mezcla de los catalizadores consecutivos.

La longitud del relleno de la primera capa (KL1) de catalizador esta preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 %, en particular preferiblemente en el intervalo de 15 a 30 % de la totalidad de la altura de relleno del catalizador en el reactor. Los reactores típicos exhiben una altura de relleno de 250 cm a 400 cm. Las capas de catalizador pueden estar distribuidas dado el caso también en varios reactores.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se alcanza un claro mejoramiento de la calidad del producto, expresado en contenidos reducidos de hidrocarburos aromáticos que no reaccionaron y también de productos de suboxidación como por ejemplo ftalida o naftoquinona, en el caso de la fabricación de PSA a partir de o-xileno y/o naftaleno.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado también en oxidaciones catalíticas en fase gaseosa, 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 fabricación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos, mediante oxidación de hidrocarburos aromáticos en fase gaseosa.

- 10 Los siguientes ejemplos aclaran la invención, sin limitarla.

Ejemplos A: oxidación de o-xileno hasta anhídrido ftálico

Fabricación de las capas de catalizador

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

Preparación del antimonato de vanadio:

- 15 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; $Sb_2O_3 \geq 99,8$ % en peso; $As \leq 800$ ppm en peso, $Pb \leq 800$ ppm en peso, $Fe \leq 30$ ppm en peso, promedio de tamaño de partícula = 1,4 μm) en 5,6 l de agua desmineralizada y se agitó la suspensión bajo reflujo por 15 horas. A continuación se enfrió la suspensión a 80 °C y se secó mediante secado por atomización. Al respecto, la temperatura de entrada estuvo en 340 °C, la temperatura de salida estuvo 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 promedio de tamaño de cristallita del antimonato de vanadio fue de aproximadamente 9 nm.
- 20
- 25

Carga 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; Anatas, superficie BET 27 m²/g), 222,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; Anatas, superficie BET 7 m²/g), 86,9 g de antimonato de vanadio (preparado como se mostró arriba), 1.870,1 g de agua desmineralizada y 76,7 g de aglutinante orgánico (copolímero de vinilacetato y vinillaurato en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).
- 30

- Después de la calcinación del catalizador durante una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita era de 8,3 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7,1 % de V_2O_5 , 4,5 % de Sb_2O_3 , 0,50 % de Cs, el resto de TiO_2 .
- 35

Capa 2 de catalizador (KL2) (pentóxido de vanadio y trióxido de antimonio como fuentes de V o 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; Anatas, superficie BET 20 m²/g), 133,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; Anatas, 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 vinilacetato y vinillaurato en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).
- 40

- Después de la 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 V_2O_5 , 1,8 % de Sb_2O_3 , 0,38 % de Cs, el resto de TiO_2 .
- 45

Capa 3 de catalizador (KL3) (pentóxido de vanadio y trióxido de antimonio como fuente de V o 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; Anatas, superficie BET 20 m²/g), 76,3 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; Anatas, 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 vinilacetato y vinillaurato en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

5 Después de la calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,5 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 7,95 % de V₂O₅, 2,7 % de Sb₂O₃, 0,31 % de Cs, el resto de TiO₂.

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

10 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; Anatas, superficie BET 27 m²/g), 158,6 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; Anatas, 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 vinilacetato y vinillaurato en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

15 Después de la calcinación del catalizador por una hora a 450 °C, la masa activa aplicada sobre los anillos de esteatita fue de 8,5 %. La composición analizada de la masa activa consistía en 11 % de V₂O₅, 2,4 % de Sb₂O₃, 0,22 % de Cs, el resto de TiO₂.

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

20 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; Anatas, superficie BET 27 m²/g), 97,5 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100; Anatas, 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 vinilacetato y vinillaurato en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

25 Después de la 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 de TiO₂.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención): Oxidación catalítica de o-xileno hasta anhídrido ftálico a escala industrial

30 La oxidación catalítica de o-xileno hasta anhídrido ftálico fue ejecutada a escala técnica en un reactor de haz de tubos enfriado con baño de sal, con en total 18.900 tubos. Desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor se empacaron en cada caso 80 cm de KL1, 60 cm de KL2, 70 cm de KL3, 50 cm de KL4 y 60 cm de KL5 en los tubos individuales con un ancho libre de 25 mm. Las capas de catalizador fueron fabricadas siguiendo la fabricación descrita anteriormente de las KL1 a KL5 en cargas de en cada caso 150 kg de anillos de esteatita. Para la regulación de la temperatura, los tubos de hierro estaban rodeados por un producto fundido de sal.

La preforma de catalizador ocurrió bajo aire a 400 °C.

35 El arranque del catalizador ocurrió a 386 °C y a continuación se condujeron corrientes de gas desde arriba hacia abajo (calculadas como corriente por tubo individual) a través de los tubos: aire 3,0 a 4,0 Nm³/h, aire con cargas de 98,8 a 99,4 % en peso de o-xileno de 30 a 100 g/Nm³. La temperatura de lecho caliente (temperatura de baño de sal) fue reducida partiendo de 386 °C y simultáneamente se varió la carga de o-xileno, de acuerdo con la siguiente tabla. Los rendimientos de PSA fueron medidos en el gas de descarga de reacción y se indican en % de masa (kg de PSA por kg de o-xileno que reaccionó), referido a o-xileno 100 %.

Tiempo de curso [Horas]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]
24	386	3,0	35,0	0,002	0,009
48	382	3,25	37,0	0,002	0,008
72	380,1	3,5	38,5	0,003	0,009

ES 2 717 768 T3

Tiempo de curso [Horas]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]
96	378	3,75	40,0	0,004	0,021
120	376	3,8	40,5	0,003	0,009
144	374	3,8	43,5	0,004	0,014

(continuación)

Tiempo de curso [Horas]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]
168	373	3,8	45,0	0,004	0,014
192	372	3,85	46,0	0,014	0,031
216	371	3,88	47,0	0,004	0,019
240	370	3,83	48,0	0,005	0,022
264	369	3,83	49,0	0,007	0,022
288	368	3,83	50,0	0,007	0,025
312	367	3,83	51,0	0,007	0,026
336	366	3,83	53,0	0,008	0,028
360	365	3,83	54,8	0,007	0,031
384	363	3,83	56,0	0,009	0,035
408	361	3,83	57,4	0,010	0,041
432	359	3,83	59,2	0,014	0,062
456	358,5	3,83	60,9	0,026	0,059
480	357,5	3,83	62,7	0,030	0,064
504	356,6	3,85	63,7	0,031	0,066
528	355,5	3,85	65,0	0,043	0,083
552	354,5	3,85	66,0	0,068	0,102
576	354,4	3,85	67,0	0,088	0,123

ES 2 717 768 T3

600	354,4	3,85	67,1	0,079	0,100
624	354,4	3,85	68,0	0,060	0,092
648	353,9	3,85	69,3	0,067	0,100
672	353,9	3,85	70,0	0,060	0,090
696	353,4	3,88	71	0,069	0,098

Puede reconocerse que mediante suspensión del descenso de la temperatura, se reducen el contenido de o-xileno y el producto de suboxidación ftalida en el gas de descarga del reactor (después de 576 a 624 h o después de 648 a 672 h), en lo cual en este caso la carga de o-xileno aumentó ligeramente de modo simultáneo.

- 5 Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención): Oxidación catalítica de o-xileno hasta anhídrido ftálico en la escala del tubo modelo

10 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 en cada caso 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 producto fundido de sal, una cápsula térmica de diámetro exterior de 4 mm con elementos de tracción incorporados sirvió para la medición de temperatura del catalizador.

La preforma de los catalizadores ocurrió bajo 0,1 Nm³/h de aire a 400 °C por aproximadamente 38 horas.

15 Después del arranque del catalizador a 386 °C se atravesó el tubo de arriba hacia abajo con 3,0 a 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de o-xileno de 99-99,4 % en peso, de 30 a 100 g/Nm³. La temperatura de lecho caliente (temperatura de baño de sal) disminuyó partiendo de 386 °C. Los rendimientos de PSA fueron medidos en el gas de descarga del reactor y están indicados en % de masa (kg PSA por kg de o-xileno transformado), referido a o-xileno 100 %.

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [Horas]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]
24	386	3,3	33	n.b.	n.b.
48	382	3,3	33	n.b.	n.b.
72	380	3,3	33	0,00	0,05
96	378	3,5	43	0,01	0,06
120	376	3,7	45	0,02	0,09
144	374	4,0	46	0,04	0,14
168	372	4,0	48	0,05	0,16
192	370	4,0	51	n.b.	n.b.
216	368	4,0	51	n.b.	n.b.

ES 2 717 768 T3

Tiempo de curso [Horas]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]
240	366	4,0	51	n.b.	n.b.
264	365	4,0	51	0,12	0,23
288	365	4,1	51	0,11	0,23
312	365	4,0	51	0,08	0,19
336	367	4,0	51	0,06	0,10
n.b.: no determinado					

Puede reconocerse que mediante suspensión del descenso de la temperatura, se reducen el contenido de o-xileno y el producto de suboxidación ftalida en el gas de descarga del reactor (después de 288 a 312 h), en lo cual en este caso la corriente de volumen aumentó ligeramente de modo simultáneo.

- 5 En los siguientes Ejemplos 3 a 8 el arranque ocurrió de modo análogo a los Ejemplos 1 y 2 a 386 °C y la temperatura de baño de sal se redujo continuamente hasta que se alcanzaron los puntos de operación representados.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [Horas]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Fluorida en la descarga del reactor [% en peso]	Rendimiento en PSA [% en peso]
192	368	4	63	0,07	0,19	112,3
216	366	4	66	0,11	0,23	112,0
240	365	4	68	0,12	0,24	112,2
264	365	4	68	0,10	0,22	112,4
288	365	4	68	0,09	0,19	112,3

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [días]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen corriente [Nm ³ h]	de gas	de	Carga [g xilano/Nm ³ h]	o- xileno o- [% en peso]	la [% en peso]	la [% en peso]	Rendimiento en PSA [% en peso]
192	370	4.0			67	0.09	0.22		111.7
216	368	4.0			71	0.11	0.24		111.8
240	368	4.0			71	0.08	0.21		111.9

Una suspensión de la reducción de la temperatura de baño de sal en los Ejemplos 3 y 4 condujo a un mejoramiento de la composición de gas del producto, en lo cual el resto de parámetros de reacción permaneció sin modificación.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención):

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [Días]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Falida en la descarga del reactor [% en peso]	Rendimiento en PSA [% en peso]
240	368	4,0	54	0,05	0,14	109,7
264	366	4,0	57	0,05	0,16	111,2
288	365	4,0	60	0,12	0,18	110,8
312	364	4,0	60	n.d.	n.d.	n.d.
336	363	4,0	62	0,13	0,19	110,5
360	362	4,0	64	n.d.	n.d.	n.d.
384	361,3	4,0	64	n.d.	n.d.	n.d.
408	360,6	4,0	64	0,14	0,21	112,0
n. b. : no determinado						

Un descenso consistente de la temperatura de baño de sal conduce a un deterioro de la composición de gas de producto.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención):

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [Días]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]	Rendimiento en PSA [% en peso]
192	370	4,0	64	0,08	0,25	111,5
216	368	4,0	67	0,11	0,26	112,2
240	366	4,0	70	0,12	0,28	112,1

5

Una reducción consistente de la temperatura de baño de sal (combinada con una elevación de la carga de o-xileno) en los Ejemplos 5 y 6 conduce a un deterioro de la composición de gas de producto.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención):

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [Días]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen de corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g o-xileno/Nm ³]	o-xileno en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]	Rendimiento en PSA [% en peso]
168	368	4	58,5	0,08	0,21	113,0
192	366	4	60,5	0,11	0,23	113,0
216	364	4	60,5	0,15	0,28	113,8
240	364	4	55,5	0,12	0,24	114,0
264	364	3,5	60,5	0,04	0,11	112,5

10

Una disminución continua conduce, también para idénticas carga y volumen de corriente de gas (análisis después de 192 y 216 h) a un deterioro de la composición de gas de producto. Mediante la reducción de la carga o del tiempo de residencia puede mejorarse la calidad de producto sobre costes de la productividad (análisis después de 240 h y después de 264 h).

15 Ejemplo B: oxidación de naftaleno o mezclas de naftaleno y o-xileno hasta anhídrido ftálico

Preparación de la capa de catalizador

Capa 1 de catalizador (KL1)

20 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 860 g de una suspensión de 6,92 g de carbonato de cesio, 562,34 g de dióxido de titanio (Fuji TA 100 C; Anatas, superficie BET 20 m²/g), 42,86 g de pentóxido de vanadio, 1,75 g de pentóxido de niobio, 1587,96 g de agua desmineralizada y 97,7 g de aglutinante orgánico (copolímero de

vinilacetato y vinillaurato en forma de una dispersión acuosa al 50 % en peso).

Después de la 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, 0,92 % de Cs, el resto de TiO₂.

- 5 Capa 2 de catalizador (KL2): preparación análoga a KL1, variación de la composición de la suspensión. Después de la 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 7 % de V₂O₅, 0,2 % de Nb₂O₅, 0,67 % de Cs, el resto de TiO₂ con un promedio de superficie BET de 20 m²/g (Fuji TA 100 C Anatas).

- 10 Capa 3 de catalizador (KL3): preparación análoga a KL1. Variación de la composición de la suspensión. Después de la 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, 0,35 % de Cs, 0,04 % de K (incorporado en la suspensión como sulfato), 0,03 % P (incorporado en la suspensión como dihidrogenofosfato), el resto de TiO₂ con un promedio de superficie BET de 22,1 m²/g (mezcla de Fuji TA 100 C Anatas superficie BET de 20 m²/g y Fuji TA 100 CT Anatas superficie BET de 27 m²/g).

- 15 Capa 4 de catalizador (KL4): preparación de manera análoga a KL1. Variación de la composición de la suspensión. Después de la 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 V₂O₅, 0,18 % de P (incorporado en la suspensión como dihidrogenofosfato), 0,24 % de W (incorporado en la suspensión como WO₃), el resto de TiO₂ con un promedio de superficie BET de 20 m²/g (Fuji TA 100 C Anatas).

- 20 Oxidación catalítica de naftaleno o una mezcla de naftaleno y o-xileno hasta anhídrido ftálico a escala de tubo modelo

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 los tubos de 25 mm. Desde la entrada al reactor hasta la salida del reactor se llenaron en cada caso 80 cm de KL1, 80 cm de KL2, 90 cm de KL3 y 90 cm de KL4 en 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 producto fundido de sal, una termocápsula con diámetro externo de 4 mm con elementos incorporados de tracción sirvió para la medición de la temperatura del catalizador.

- 25 La preforma de los catalizadores ocurrió un bajo 0,1 Nm³/h de aire a 400 °C por aproximadamente 24 horas.

- 30 Después del arranque del catalizador a 380 °C se condujo al tubo de arriba hacia abajo con 3,0 a 4,0 Nm³ de aire por hora, con cargas de naftaleno de 97,5 % en peso, o mezclas de naftaleno de 97,5 % en peso y o-xileno de 99-99,4 % en peso de en total 30 a 80 g/Nm³. La temperatura de lecho caliente (temperatura de baño de sal) disminuyó partiendo de 386 °C. Los rendimientos de PSA fueron medidos en el gas de descarga de reacción y están indicados en % de masa (kg PSA por kg de naftaleno o naftaleno y o-xileno transformado), referido a reactivo al 100 %.

- 35 Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención):

En la siguiente tabla se compilan los diferentes parámetros de operación:

Tiempo de curso [Días]	Temperatura de baño de sal [°C]	Volumen corriente de gas [Nm ³ /h]	Carga [g/ Nm ³]			Naftoquinona en la descarga del reactor [% en peso]	Ftalida en la descarga del reactor [% en peso]	Rendimiento en PSA [% en peso]
			Suma	De naftaleno	De ella o-xileno			
96	380	4	40,1	40,1	0	1,86	0,00	105,6
120	377	4	40,3	40,3	0	1,95	0,00	105,8
192	377	4	45,4	40,4	5	1,58	0,01	107,5
240	376	4	45,4	40,4	5	1,71	0,01	105,7
264	376	4	45,4	40,4	5	1,61	0,01	106,0

Una suspensión de la reducción de la temperatura de baño de sal conduce a una reducción del producto de suboxidación naftoquinona y con ello a una composición mejorada del gas de producto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos mediante oxidación en fase gaseosa de hidrocarburos aromáticos, en el cual una corriente de gas que comprende por lo menos un hidrocarburo aromático y oxígeno molecular, es conducida de manera continua a través de un catalizador mantenido a temperatura constante por un medio caloportante, **caracterizado porque** la temperatura del medio caloportante durante el arranque del reactor es reducida desde una temperatura en el intervalo de 380 a 410 °C hasta una temperatura en el intervalo de 340 a 365 °C y es mantenida constante durante por lo menos 24 horas con un cambio de menos de 0,1 °C por 24 horas y entre tanto ni la carga de la corriente de gas con hidrocarburos ni el volumen de corriente de gas aumentan en más del 3 %.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura del medio caloportante es mantenida constante durante por lo menos 48 horas.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en el intervalo de tiempo durante el cual la temperatura del medio caloportante es mantenida constante, la carga de la corriente de gas con hidrocarburos aumenta en como máximo el 1,5 %.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en el intervalo de tiempo durante el cual la temperatura del medio caloportante es mantenida constante, el volumen de corriente de gas aumenta en como máximo el 2,5 %.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en el curso del arranque, la carga de la corriente de gas con hidrocarburos aumenta desde 25 a 30 g/Nm³ hasta 70 a 120 g/Nm³.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se fabrica anhídrido ftálico a partir de o-xileno y/o naftaleno.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa de catalizador comprende lo menos pentóxido de vanadio y dióxido de titanio.