



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 712**

51 Int. Cl.:
B01J 35/02 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04733250 .7**
86 Fecha de presentación : **15.05.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1628763**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2006**

54 Título: **Sistemas catalizadores de tres o cuatro capas para la producción de anhídrido del ácido ftálico.**

30 Prioridad: **23.05.2003 DE 103 23 818**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Storck, Sebastian;**
Zühlke, Jürgen;
Neto, Samuel y
Rosowski, Frank

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Sistemas catalizadores de tres o cuatro capas para la producción de anhídrido del ácido ftálico.

5 La invención se refiere a sistemas catalizadores para la producción de anhídrido del ácido ftálico por medio de la oxidación en fase gaseosa de o-xileno y/o naftaleno, así como a un procedimiento para la producción de anhídrido del ácido ftálico usando los sistemas catalizadores.

10 El anhídrido del ácido ftálico se produce industrialmente mediante la oxidación en fase gaseosa catalítica de o-xileno o naftaleno en reactores de haces tubulares. El material de partida es una mezcla de un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo aire, y del o-xileno y/o naftaleno que van a oxidarse. La mezcla se conduce mediante un gran número de tubos dispuestos en un reactor (reactor de haces tubulares), en los que se encuentra un lecho de al menos un catalizador. En los últimos años se ha pasado a disponer catalizadores activos de manera diferente por capas en el lecho de catalizador, encontrándose por regla general el catalizador menos activo hacia la entrada de gases en la primera capa de catalizador superior y el catalizador más activo hacia la salida de gases en la última capa de catalizador inferior. Con esta medida puede adaptarse de manera correspondiente la actividad del sistema catalizador en el reactor al transcurso de la reacción.

20 Se describen en el estado de la técnica tipos muy diferentes del aumento de la actividad, por ejemplo:

En el documento DE-A-22 38 067 se describe la utilización de dos zonas de catalizador de actividad diferente. Las masas activas se diferencian en el porcentaje de iones potasio.

25 El documento DE-A-198 23 275 describe un sistema catalizador de dos capas. La estructuración de la actividad tiene lugar a través de la cantidad de masas activas sobre el soporte y a través de la cantidad de dotaciones añadidas en forma de compuestos de metales alcalinos en la masa activa (véase también el documento WO 03/70680).

30 En el documento EP-A 1 063 222 se modifica, con la utilización de sistemas catalizadores de tres o múltiples capas, la actividad de las zonas individuales mediante la cantidad de fósforo de la masa activa, la cantidad de la masa activa sobre el anillo de soporte, la cantidad de la dotación de álcali de la masa activa y la altura de relleno de las capas de catalizador individuales en el tubo de reacción.

35 El documento WO 98/17608 describe una estructuración de la actividad con la ayuda de la porosidad diferente de las diversas capas de catalizador. La porosidad se define por el volumen libre entre los cuerpos moldeados recubiertos del lecho en el tubo de reacción.

40 En las capas de catalizador individuales, el dióxido de titanio en la modificación anatasa es el componente principal de la masa activa de los catalizadores de anhídrido del ácido ftálico y sirve para portar los componentes activos y selectivos de pentóxido de vanadio además de otros óxidos metálicos.

45 El documento DE-A 21 06 796 describe la producción de catalizadores de soporte para la oxidación de o-xileno para dar el anhídrido del ácido ftálico, presentando el dióxido de titanio una superficie BET de desde 15 hasta 100 m²/g, preferiblemente de 25 a 50 m²/g. Se da a conocer que las mezclas de anatasa de la superficie BET de desde 7 hasta 11 m²/g y dióxido de titanio hidratado de la superficie BET > 100 m²/g son especialmente adecuados, no siendo adecuados los componentes solos.

50 En el documento EP-A 744 214 se describen mezclas de dióxido de titanio con una superficie BET de desde 5 hasta 11 m²/g y dióxido de titanio hidratado con una superficie BET superior a 100 m²/g en una razón de mezcla de desde 1:3 hasta 3:1.

55 Se describe además en el documento DE-A 196 33 757 una mezcla de dióxidos de titanio con una superficie BET de desde 7 hasta 11 m²/g con dióxido de titanio hidratado con una superficie BET de >100 m²/g. Los dos componentes pueden estar contenidos en la razón, con respecto a un gramo de TiO₂, de desde 1:9 hasta 9:1. Además se describe en el documento DE-A 22 38 067 una mezcla de dióxido de titanio con dióxido de titanio hidratado en la razón de cantidades de 3:1.

La reducción de las superficies BET de estas mezclas a través del tiempo de vida representa un problema de estas mezclas de dióxido de titanio con dióxidos de titanio hidratados.

60 En el documento EP-A 522 871 se describe una relación entre la superficie BET del dióxido de titanio y la actividad del catalizador. Según este documento, la actividad del catalizador es reducida en el caso de utilizar dióxido de titanio con superficies BET inferiores a 10 m²/g. En el caso de utilizar dióxido de titanio con una superficie BET superior a 60 m²/g, el tiempo de vida del catalizador se reduce y el rendimiento en anhídrido del ácido ftálico disminuye intensamente. Se prefieren superficies BET de desde 15 hasta 40 m²/g.

65 En el caso de sistemas catalizadores de múltiples capas, la reducción de la actividad de la primera capa de catalizador tiene un efecto negativo con respecto al tiempo de vida del catalizador. Con el envejecimiento creciente retrocede la conversión en el área de la primera capa altamente selectiva. La zona de reacción principal migra en el transcurso

del tiempo de vida del catalizador cada vez más profundamente en el lecho de catalizador, es decir la alimentación de o-xileno o naftaleno se convierte de manera cada vez más frecuente sólo en las capas posteriores menos selectivas. La consecuencia son rendimientos de anhídrido del ácido ftálico reducidos y una elevada concentración de productos secundarios o de eductos sin convertir. Para reducir la migración de las zonas de reacción principal en las capas posteriores puede elevarse de manera constante la temperatura del baño salino. Sin embargo, con un tiempo de vida creciente de los catalizadores, esta medida también conduce a la disminución del rendimiento en anhídrido del ácido ftálico.

Además, el rendimiento en anhídrido del ácido ftálico es tanto más reducido cuanto más alta sea la carga del aire con el hidrocarburo que va a oxidarse, dado que una carga alta refuerza la migración de las zonas de reacción principal más profunda en el lecho de catalizador. Sin embargo para una producción económica se desean cargas altas de desde 80 hasta 120 g/Nm³. Según esto, una carga alta conduce a un daño más rápido de los catalizadores y por consiguiente a tiempos de permanencia más cortos.

Por tanto, la presente invención se basó en el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la producción de anhídrido del ácido ftálico, que proporcione, a pesar de la carga alta, anhídrido del ácido ftálico en rendimiento alto y buena calidad, es decir especialmente con porcentajes ftálica reducido. Además debe mejorarse el tiempo de permanencia de los catalizadores.

Sorprendentemente se encontró ahora que este objetivo podía solucionarse por medio de un sistema catalizador que presenta al menos tres capas de catalizador dispuestas una sobre otra en el tubo de reacción, cuya actividad catalizadora aumenta de capa en capa y cuya masa activa además de los óxidos metálicos contiene del 70 al 99% en peso de dióxido de titanio en la modificación anatasa,

(i) presentando el catalizador menos activo sobre el material de soporte del 7 al 10% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 6 al 11% en peso de V₂O₅, del 0 al 3% en peso de Sb₂O₃, del 0,1 al 1% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO₂ en forma anatasa con una superficie BET de desde 5 hasta 30 m²/g,

(ii) presentando el siguiente catalizador más activo sobre el material de soporte del 7 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 5 al 13% en peso de V₂O₅, del 0 al 3% en peso de Sb₂O₃, del 0 al 0,4% en peso de P, del 0 al 0,4% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO₂ en forma anatasa con una superficie BET de desde 10 hasta 40 m²/g,

(iii) presentando el catalizador más activo sobre el material de soporte del 8 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 5 al 30% en peso de V₂O₅, del 0 al 3% en peso de Sb₂O₃, del 0,05 al 0,4% en peso de P, del 0 al 0,3% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO₂ en forma anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m²/g,

con la condición de que la superficie BET del dióxido de titanio en la capa (i) superior sea menor que la superficie BET del dióxido de titanio en la o las capa(s) (ii) intermedia(s) y la superficie BET del dióxido de titanio en la capa (iii) inferior sea mayor que la superficie BET del dióxido de titanio en la o las capa(s) intermedia(s).

Además se encontró que puede producirse el anhídrido del ácido ftálico de manera ventajosa usando el sistema catalizador según la invención.

Preferiblemente, el sistema catalizador está compuesto por de tres a cinco capas, especialmente por cuatro capas. En el caso de un sistema catalizador de tres capas es válido para la superficie BET de los dióxidos de titanio utilizados en modificación anatasa:

$$BET_{zona (i)} < BET_{zona (ii)} < BET_{zona (iii)}$$

en el caso de un sistema catalizador de cuatro capas:

$$BET_{zona (i)} < BET_{zona (iia)} \leq BET_{zona (iib)} < BET_{zona (iii)}$$

y en el caso de un sistema catalizador de cinco capas:

$$BET_{zona (i)} < BET_{zona (iia)} \leq BET_{zona (iib)} \leq BET_{zona (iic)} < BET_{zona (iii)}$$

ES 2 290 712 T3

Preferiblemente, el dióxido de titanio presenta

(i) en la capa superior, una superficie BET de desde 7 hasta 25 m²/g,

(ii) en la o las capa(s) intermedia(s), una superficie BET de desde 10 hasta 35 m²/g, y

(iii) en la capa inferior, una superficie BET de desde 15 hasta 45 m²/g.

En un sistema catalizador de cuatro capas, el dióxido de titanio de la capa (iia) intermedia superior presenta por ejemplo una superficie BET de desde 10 hasta 35 m²/g, especialmente de 10 a 30 m²/g, y el dióxido de titanio de la capa (iib) intermedia inferior una superficie BET de desde 15 hasta 40 m²/g, especialmente de 15 a 35 m²/g.

En un sistema catalizador de cinco capas, el dióxido de titanio de la capa (iia) intermedia superior presenta por ejemplo una superficie BET de desde 10 hasta 35 m²/g, especialmente de 10 a 30 m²/g, de la capa (iib) intermedia inferior una superficie BET de desde 10 hasta 40 m²/g, especialmente de 10 a 35 m²/g, y de la capa (iic) intermedia inferior una superficie BET de desde 15 hasta 40 m²/g, especialmente de 15 a 38 m²/g.

Preferiblemente, el dióxido de titanio utilizado en al menos una capa de catalizador está compuesto por una mezcla de dióxidos de titanio de diferentes superficies BET. Esta mezcla de tipos de dióxido de titanio contiene por ejemplo un dióxido de titanio de superficie inferior con una superficie BET de desde ventajosamente 5 hasta 15 m²/g, especialmente de 5 a 10 m²/g, y un dióxido de titanio de superficie superior con una superficie BET de desde ventajosamente 10 hasta 70 m²/g, especialmente de 15 a 50 m²/g. Especialmente, el dióxido de titanio utilizado está compuesto por los dos tipos de dióxido de titanio mencionados.

En comparación con los óxidos de titanio hidratados descritos en el estado de la técnica y su mezclas con TiO₂ de superficie inferior, la mezcla utilizada según la invención tiene la ventaja de que no se modifica la superficie BET a través del tiempo de vida del catalizador según la invención. Por consiguiente se garantiza una estabilidad alta de la actividad, es decir un tiempo de vida más largo del catalizador.

El dióxido de titanio utilizado está compuesto ventajosamente por una mezcla de un dióxido de titanio con una superficie BET de desde 5 hasta 15 m²/g y un dióxido de titanio con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m²/g en una razón de

(i) de 1:1,5 a 1:3 en la capa superior

(iia) de 1:2 a 1:4 en la capa intermedia superior

(iib) de 1:2,5 a 1:4 en la capa intermedia inferior y

(iii) de 1:3 a 1:5 en la capa inferior.

La longitud del lecho de la capa (i) de catalizador superior asciende ventajosamente a de 80 a 160 cm, la de la capa (iia) de catalizador intermedia superior a de 20 a 60 cm, la de la capa (iib) de catalizador intermedia inferior a de 30 a 100 cm y la de la capa (iii) de catalizador inferior a de 40 a 90 cm.

Como catalizadores son adecuados los catalizadores de soporte oxídicos. Para la producción de anhídrido del ácido ftálico mediante la oxidación en fase gaseosa de o-xileno o naftaleno o mezclas de los mismos se usan por regla general soportes esféricos, anulares o en forma de envoltura de un silicato, carburo de silicio, porcelana, óxido de aluminio, óxido de magnesio, dióxido de estaño, rutilo, silicato de aluminio, silicato de magnesio (esteatita), silicato de zirconio o silicato de cerio o mezclas de los mismos. Especialmente han dado buenos resultados los denominados catalizadores de envoltura, en los que la masa catalíticamente activa se aplica en forma de envoltura sobre el soporte. Como componente catalíticamente activo sirve preferiblemente el pentóxido de vanadio. Además pueden estar contenidos en la masa catalíticamente activa en cantidades reducidas un gran número de otros compuestos oxídicos, que influyen como promotores en la actividad y selectividad del catalizador, por ejemplo aumentando o disminuyendo éstos su actividad. Promotores de este tipo son por ejemplo los óxidos de metales alcalinos, óxido de talio (I), óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de hierro, óxido de níquel, óxido 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 y pentóxido de fósforo. Los óxidos de metales alcalinos actúan por ejemplo como promotores que disminuyen la actividad y que aumentan la selectividad. Además pueden añadirse a la masa catalíticamente activa aglutinantes orgánicos, preferiblemente copolímeros, ventajosamente en forma de una dispersión acuosa de acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/acrilato, estireno/acrilato, acetato de vinilo/maleato, acetato de vinilo/etileno así como hidroxietilcelulosa, utilizándose cantidades de aglutinante de desde el 3 hasta el 20% en peso, con respecto al contenido en sólido de la solución de los componentes de la masas activas (documento EP-A 744 214). Preferiblemente se usan aglutinantes orgánicos tales como se describen en el documento DE-A 198 24 532. Si se aplica la masa catalíticamente activa sin aglutinantes orgánicos sobre el soporte, entonces son ventajosas las temperaturas de recubrimiento superiores a 150°C. En el caso de añadir los aglutinantes indicados anteriormente, las temperaturas de recubrimiento útiles se encuentran, según cada aglutinante usado entre 50 y 450°C (documento DE-A 21 06 796). Los aglutinantes aplicados se consumen tras el cebado del catalizador y la puesta a

ES 2 290 712 T3

punto del reactor dentro de un tiempo más corto. La adición de aglutinantes tiene además la ventaja de que la masa activa se fija bien sobre el soporte, de modo que se facilita el transporte y cebado del catalizador.

5 El gas de reacción (mezcla de gas de partida) suministrado al catalizador se genera en general mediante el mezclado de un gas que contiene oxígeno molecular, que puede contener además de oxígeno también moderadores de reacción adecuados, tales como nitrógeno y/o diluyentes, tales como vapor y/o dióxido de carbono, con el hidrocarburo aromático que va a oxidarse. El gas que contiene oxígeno molecular puede contener en general del 1 al 100% en mol, preferiblemente del 2 al 50% en mol y especialmente preferible del 10 al 30% en mol de oxígeno, del 0 al 30% en mol, preferiblemente del 0 al 10% en mol de vapor de agua así como del 0 al 50% en mol, preferiblemente del 0 al 1% en mol de dióxido de carbono, el resto nitrógeno. Para generar el gas de reacción, se ceba el gas que contiene oxígeno molecular en general con de 30 g a 150 g por cada Nm³ de gas, especialmente con de 60 a 120 g por cada Nm³, del hidrocarburo aromático que va a oxidarse.

15 En sistemas catalizadores de múltiples capas, el catalizador menos activo se dispone en general en el lecho sólido de modo que se pone en contacto en primer lugar el gas de reacción con este catalizador y a continuación con el catalizador más activo de la segunda capa. Posteriormente el gas de reacción se pone en contacto con la capa de catalizador aún más activa. Los catalizadores activos de manera diferente pueden termostatzarse a las mismas temperaturas o diferentes.

20 A través del lecho de catalizador así preparado se dirige el gas de reacción a temperaturas en general de desde 300 hasta 450°C, preferiblemente de 320 a 420°C y especialmente preferible desde 340 hasta 400°C. Se usa ventajosamente una sobrepresión en general de desde 0,1 hasta 2,5 bar, preferiblemente desde 0,3 hasta 1,5 bar. La velocidad espacial se encuentra en general a de 750 a 5000 h⁻¹.

25 La temperatura de punto caliente ("Hot-Spot") de la capa superior asciende preferiblemente a de 400 a 470°C, especialmente se encuentra la temperatura máxima por debajo de 450°C. En la o las capa(s) intermedia(s) de un sistema catalizador de múltiples capas, la temperatura de punto caliente es ventajosamente inferior a 420°C, especialmente inferior a 410°C.

30 En una forma de realización preferida de un sistema catalizador de tres capas, los catalizadores presentan por ejemplo la siguiente composición:

- para la primera capa superior (capa (i)):

35 del 7 al 10% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

del 6 al 11% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

40 del 0,1 al 1% en peso de un álcali (calculado como metal alcalino), especialmente óxido de cesio y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio en modificación anatasa con una superficie BET de desde 5 hasta 30 m²/g

45 - para la segunda capa intermedia (capa (ii)):

del 7 al 12% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

50 del 5 al 13% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

del 0 al 0,4% en peso de un álcali (calculado como metal alcalino), especialmente óxido de cesio

55 del 0 al 0,4% en peso de pentóxido de fósforo (calculado como P)

y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio en modificación anatasa con una superficie BET de desde 10 hasta 40 m²/g

60 - para la tercera capa inferior (capa (iii)):

del 8 al 12% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

65 del 5 al 30% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

ES 2 290 712 T3

del 0 al 0,3% en peso de un álcali (calculado como metal alcalino), especialmente óxido de cesio

del 0,05 al 0,4% en peso de pentóxido de fósforo (calculado como P)

5 y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio, especialmente en modificación anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m²/g.

En una forma de realización preferida de un sistema catalizador de cuatro capas, los catalizadores presentan por ejemplo la siguiente composición:

10

- para la primera capa (capa (i)):

del 7 al 10% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

15

del 6 al 11% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

20

del 0,1 al 1% en peso de un álcali (calculado como metal alcalino), especialmente óxido de cesio

y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio en modificación anatasa con una superficie BET de desde 5 hasta 30 m²/g

25

- para la segunda capa (capa (iia)):

del 7 al 12% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

30

del 4 al 15% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

del 0,1 al 1% en peso de un álcali (calculado como metal alcalino), especialmente óxido de cesio

35

del 0 al 0,4% en peso de pentóxido de fósforo (calculado como P)

y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio en modificación anatasa con una superficie BET de desde 10 hasta 35 m²/g

40

- para la tercera capa (capa (iib)):

del 7 al 12% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

45

del 5 al 15% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

del 0 al 0,4% en peso de un álcali (calculado como metal alcalino), especialmente óxido de cesio

50

del 0 al 0,4% en peso de pentóxido de fósforo (calculado como P)

y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio en modificación anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 40 m²/g

55

- para la cuarta capa (capa (iii)):

del 8 al 12% en peso de masa activa con respecto al catalizador total, conteniendo esta masa activa:

60

del 5 al 30% en peso de pentóxido de vanadio

del 0 al 3% en peso de trióxido de antimonio

65

del 0,05 al 0,4% en peso de pentóxido de fósforo (calculado como P)

y como resto hasta el 100% en peso, dióxido de titanio en modificación anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m²/g.

ES 2 290 712 T3

En el caso más deseado puede preverse para la producción de anhídrido del ácido ftálico además un reactor de acabado conectado posteriormente, tal como por ejemplo se describe en los documentos DE-A 198 07 018 o DE-A 20 05 969. A este respecto, se usa como catalizador en comparación con el catalizador de la última capa preferiblemente un catalizador aún más activo.

Mediante el sistema catalizador según la invención pueden elevarse los tiempos de permanencia mediante una distribución de calor de reacción uniforme a través del lecho de catalizador. Por consiguiente, disminuye la temperatura de punto caliente máxima y puede aumentarse el rendimiento en anhídrido del ácido ftálico con concentraciones de productos secundarios reducidas.

El anhídrido del ácido ftálico puede producirse según la invención también a cargas altas, por ejemplo a de 80 a 120 g/Nm³, con o-xileno y/o naftaleno y a velocidades espaciales altas con alto rendimiento y concentraciones reducidas de productos secundarios, especialmente ftalida. Entre las condiciones del procedimiento según la invención, la concentración de ftalida no es superior al 0,05% en peso con respecto al anhídrido del ácido ftálico.

Ejemplos

Catalizador 1: 4 capas

Capa (i) superior

Se suspendieron 29,3 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 69,8 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 1,9 g de Sb₂O₃, 0,49 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, diámetro externo (DE) x longitud (L) x diámetro interno (DI)) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4 h, el 7,1% en peso de V₂O₅, el 1,8% en peso de Sb₂O₃, el 0,36% en peso de Cs. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 16,7 m²/g.

Capa (iia) intermedia superior

Se suspendieron 24,6 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 74,5 g de anatasa (superficie BET de 27 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 2,6 g de Sb₂O₃, 0,35 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4 h, el 7,1% en peso de V₂O₅, el 2,4% en peso de Sb₂O₃, el 0,26% en peso de Cs. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 22,5 m²/g.

Capa (iib) intermedia inferior

Se suspendieron 24,8 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 74,5 g de anatasa (superficie BET de 27 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 2,6 g de Sb₂O₃, 0,13 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4h, el 7,1% en peso de V₂O₅, el 2,4% en peso de Sb₂O₃, el 0,10% en peso de Cs. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 22,5 m²/g.

Capa (iii) inferior

Se suspendieron 17,2 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 69,1 g de anatasa (superficie BET de 27 m²/g), 21,9 de V₂O₅, 1,5 g de NH₄H₂PO₄ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 55 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8,0% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4h, el 20,0% en peso de V₂O₅, el 0,38% en peso de P. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 23,4 m²/g.

ES 2 290 712 T3

Catalizador 2: 4 capas

Capa (i) superior

5 Se suspendieron 29,3 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 69,8 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 1,9 g de Sb₂O₃, 0,49 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas
10 activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4h, el 7,1% en peso de V₂O₅, el 1,8% en peso de Sb₂O₃, el 0,36% en peso de Cs. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 16,7 m²/g.

Capa (iia) intermedia superior

15 Se suspendieron 24,6 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 74,5 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 2,6 g de Sb₂O₃, 0,35 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas
20 activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4h, el 7,1% en peso de V₂O₅, el 2,4% en peso de Sb₂O₃, el 0,26% en peso de Cs. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 17,3 m²/g.

Capa (iib) intermedia inferior

25 Se suspendieron 24,8 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 74,5 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 2,6 g de Sb₂O₃, 0,13 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas
30 activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4h, el 7,1% en peso de V₂O₅, el 2,4% en peso de Sb₂O₃, el 0,10% en peso de Cs. La superficie BET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 17,3 m²/g.

Capa (iii) inferior

35 Se suspendieron 17,2 g de anatasa (superficie BET de 9 m²/g), 69,1 g de anatasa (superficie BET de 27 m²/g), 21,9 de V₂O₅, 1,5 g de NH₄H₂PO₄ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 55 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas
40 activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La masa catalíticamente activa aplicada de esta manera contenía tras la calcinación a 400°C durante 4 h, el 20,0% en peso de V₂O₅, el 0,38% en peso de P. La superficie SET de la mezcla de TiO₂ ascendió a 23,4 m²/g.

Catalizador 3: 4 capas (ejemplo de comparación)

Capa (i) superior

50 Se suspendieron 99,5 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 1,9 g de Sb₂O₃, 0,49 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total
55 del catalizador acabado. La superficie BET del TiO₂ ascendió a 20,1 m²/g.

Capa (iia) intermedia superior

60 Se suspendieron 99,3 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 2,6 g de Sb₂O₃, 0,35 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total
65 del catalizador acabado. La superficie BET del TiO₂ ascendió a 20,0 m²/g.

ES 2 290 712 T3

Capa (iib) intermedia inferior

Se suspendieron 99,0 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 7,8 de V₂O₅, 2,6 g de Sb₂O₃, 0,13 g de Cs₂CO₃ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 50 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La superficie BET del TiO₂ ascendió a 20,3 m²/g.

Capa (iii) inferior

Se suspendieron 86,5 g de anatasa (superficie BET de 20 m²/g), 21,9 de V₂O₅, 1,5 g de NH₄H₂PO₄ en 550 ml de agua desionizada y se agitaron durante 15 horas. A continuación se añadieron a esta suspensión 55 g de una dispersión acuosa (50% en peso) de acetato de vinilo y laurato de vinilo. A continuación se realizó la aplicación de la suspensión sobre 1200 g de cuerpos moldeados de esteatita (silicato de magnesio) en forma de anillos (7 x 7 x 4 mm, DE x L x DI) mediante pulverización. El peso de la envoltura de masas activas aplicada ascendió al 8% del peso total del catalizador acabado. La superficie BET del TiO₂ ascendió a 20,2 m²/g.

Pruebas catalíticas

Se realizaron las pruebas en un reactor enfriado en un baño salino con una longitud de 3,85 m y un diámetro interior de 25 mm. Para el registro de un perfil de temperatura, el reactor estaba equipado con un termoelemento móvil por toda la longitud del reactor. El elemento se sujetaba en un manguito con un diámetro exterior de 2 mm. Se condujeron mediante el tubo 4 Nm³ por hora de aire con o-xileno (pureza de al menos el 98,5%) desde 0 hasta 100 g/Nm³. A este respecto se obtuvieron los resultados resumidos a continuación ("Rendimiento de AAF" significa el AAF en porcentaje en peso, con respecto a o-xileno al 100%).

TABLA 1

Resultados de las pruebas catalíticas

	Catalizador 1	Catalizador 2	Catalizador 3 no según la invención
Longitudes del lecho [cm]	130, 50, 80, 60	130, 50, 70, 70	130, 50, 70, 70
Carga de o-xileno [g/Nm ³]	100	100	80
Duración [d]	43	40	20
TBS [°C]	354	360	347
TPC-CS [°C]	440	440	452
PHD [% en peso]	0,02	0,01	0,03
Rendimiento de AAF [% en peso]	113,5	113,7	111,3

Se usaron las siguientes abreviaturas:

THS-CS	Temperatura de punto caliente en la capa superior
SBT	Temperatura del baño salino
PHD	Ftalida
AAF	Anhídrido del ácido ftálico

REIVINDICACIONES

1. Sistema catalizador para la producción de anhídrido del ácido ftálico, que presenta al menos tres capas de catalizador dispuestas una sobre otra en el tubo de reacción, cuya actividad catalizadora aumenta de capa en capa y cuya masa activa contiene del 70 al 99% en peso de dióxido de titanio en la modificación anatasa,

(i) presentando el catalizador menos activo sobre el material de soporte del 7 al 10% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 6 al 11% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0,1 al 1% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 5 hasta 30 m^2/g ,

(ii) presentando el siguiente catalizador más activo sobre el material de soporte del 7 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 5 al 13% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0 al 0,4% en peso de P, del 0 al 0,4% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 10 hasta 40 m^2/g ,

(iii) presentando el catalizador más activo sobre el material de soporte del 8 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 5 al 30% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0,05 al 0,4% en peso de P, del 0 al 0,3% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m^2/g ,

con la condición de que la superficie BET del dióxido de titanio en la capa (i) superior sea menor que la superficie BET del dióxido de titanio en la o las capa(s) (ii) intermedia(s) y la superficie BET del dióxido de titanio en la capa (iii) inferior sea mayor que la superficie BET del dióxido de titanio en la o las capa(s) intermedia(s).

2. Sistema catalizador según la reivindicación 1, en el que se encuentran dos capas (ii) intermedias, cuyo dióxido de titanio en la capa intermedia superior presenta una superficie BET de desde 10 hasta 35 m^2/g y en la capa intermedia inferior presenta una superficie BET de desde 15 hasta 40 m^2/g , con la condición de que la superficie BET del dióxido de titanio en la capa intermedia superior sea menor que o igual a la superficie BET de la capa intermedia inferior.

3. Sistema catalizador según la reivindicación 1 o 2, estando compuesto el dióxido de titanio en al menos una capa de catalizador por una mezcla de dióxidos de titanio de diferente superficie BET.

4. Sistema catalizador según la reivindicación 3, estando compuesta la mezcla por un dióxido de titanio con una superficie BET de desde 5 hasta 15 m^2/g y por un dióxido de titanio con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m^2/g en una razón de

(i) desde 1:1,5 hasta 1:3 en la capa superior,

(iia) desde 1:2 hasta 1:4 en la capa intermedia superior,

(iib) desde 1:2,5 hasta 1:4 en la capa intermedia inferior y

(iii) desde 1:3 hasta 1:5 en la capa inferior.

5. Sistema catalizador según las reivindicaciones 1 a 4, ascendiendo la longitud del lecho

(i) de la capa de catalizador superior a de 80 a 160 cm,

(iia) de la capa de catalizador intermedia superior a de 20 a 60 cm,

(iib) de la capa de catalizador intermedia inferior a de 30 a 100 cm y

(iii) de la capa de catalizador inferior a de 40 a 90 cm.

6. Sistema catalizador según las reivindicaciones 1 a 5, que presenta cuatro capas dispuestas una sobre otra,

(i) presentando el catalizador menos activo sobre el material de soporte del 7 al 10% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 6 al 11% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0,1 al 1% en peso de álcali (calculado como metal alcalino) y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 5 hasta 30 m^2/g ,

(iia) presentando el siguiente catalizador más activo sobre el material de soporte del 7 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 4 al 15% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0,1 al 1% en peso de álcali (calculado como metal alcalino), del 0 al 0,4% en peso de P y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 10 hasta 35 m^2/g ,

ES 2 290 712 T3

(iib) presentando el siguiente catalizador más activo sobre el material de soporte del 7 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 5 al 15% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0 al 0,4% en peso de álcali (calculado como metal alcalino), del 0 al 0,4% en peso de P y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 40 m^2/g ,

(iii) presentando el catalizador más activo sobre el material de soporte del 8 al 12% en peso, con respecto al catalizador total, de masa activa, que contiene del 5 al 30% en peso de V_2O_5 , del 0 al 3% en peso de Sb_2O_3 , del 0,05 al 0,4% en peso de P y como resto TiO_2 en forma anatasa con una superficie BET de desde 15 hasta 50 m^2/g .

7. Procedimiento para la producción de anhídrido del ácido ftálico mediante la oxidación en fase gaseosa de xileno, naftaleno o mezclas de los mismos en un reactor de haces tubulares, **caracterizado** porque las sustancias de partida se conducen a través de un sistema catalizador según las reivindicaciones 1 a 6.