



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 300 753**

(51) Int. Cl.:  
**C07C 57/05** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04721853 .2**

(86) Fecha de presentación : **19.03.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1611076**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

(54) Título: **Procedimiento para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogénea-mente catalizada.**

(30) Prioridad: **25.03.2003 DE 103 13 208**  
**05.06.2003 US 475780 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2008**

(73) Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

(72) Inventor/es: **Dieterle, Martin;**  
**Petzoldt, Jochen;**  
**Müller-Engel, Klaus, Joachim y**  
**Arnold, Heiko**

(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

Procedimiento para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada, en el que un propeno, oxígeno molecular y al menos una mezcla inicial de gas de reacción 1 comprendiendo gas inerte, conteniendo el oxígeno molecular y el propeno en una razón molar  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , en una primera etapa de la reacción se conduce a través de un relleno de catalizador del lecho fijo 1, dispuesto en dos zonas de reacción A, B espacialmente consecutivas, siendo la temperatura de la zona de reacción A una temperatura en el rango de 290 a 380°C y la temperatura de la zona de reacción B, asimismo, una temperatura en el rango de 290 a 380°C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico conteniendo los elementos Mo, Fe y Bi, de forma que la zona de reacción A se extienda hasta una conversión del propeno de 40 a 80% molar y la conversión del propeno en un único paso a través del relleno de catalizador del lecho fijo 1 sea  $\geq 90\%$  molar y la selectividad acompañante de la formación de acroleína, así como de la formación de productos secundarios del ácido acrílico, sea, en conjunto,  $\geq 90\%$  molar, reduciéndose, si fuera necesario, la temperatura de la mezcla gaseosa de productos que abandona la primera etapa de la reacción mediante enfriamiento y añadiéndose a la mezcla gaseosa de productos, si fuera necesario, oxígeno molecular y/o gas inerte, y conduciéndose posteriormente la mezcla gaseosa de productos como acroleína, oxígeno molecular y al menos una mezcla inicial de gas de reacción 2 conteniendo gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una razón molar  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , en una segunda etapa de la reacción a través de un relleno de catalizador del lecho fijo 2, dispuesto en dos zonas de reacción espacialmente consecutivas C, D, siendo la temperatura de la zona de reacción C una temperatura en el rango de 230 a 320°C y la temperatura de la zona de reacción D asimismo una temperatura en el rango de 230 a 320°C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico conteniendo los elementos Mo y V, de forma que la zona de reacción C se extienda hasta una conversión de la acroleína del 45 al 85% molar y la conversión de la acroleína en un único paso a través del relleno de catalizador del lecho fijo 2 sea  $\geq 90\%$  molar y la selectividad de la formación de ácido acrílico equilibrada sobre todas las zonas de reacción, relativo al propeno reaccionado, sea  $\geq 80\%$  molar, correspondiendo la secuencia temporal, en la que la mezcla gaseosa de reacción fluye a través de las zonas de reacción, a la secuencia alfabética de la zonas de reacción.

El ácido acrílico es un importante monómero, que se emplea como tal o en forma de su éster acrílico para la elaboración de, por ejemplo, polímeros apropiados como adhesivos.

El ácido acrílico se elabora a escala industrial principalmente mediante oxidación parcial de propeno en fase gaseosa heterogéneamente catalizada (comp., por ejemplo, WO 01/36364).

La oxidación parcial en fase gaseosa heterogéneamente catalizada de propeno a ácido acrílico se efectúa, en principio, en dos pasos temporalmente consecutivos.

En el primer paso se lleva a cabo la oxidación del propeno a acroleína y en el segundo paso se oxida la acroleína formada en el primer paso a ácido acrílico.

La oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada se efectúa, por tanto, convencionalmente a altas temperaturas, en dos etapas de reacción espacialmente consecutivas, empleándose en cada una de las dos etapas de reacción masas de óxido multimetálico catalíticamente activas, que se adaptan al paso de oxidación a catalizar en la respectiva etapa de la reacción. Las masas activas de óxidos multimetálicos a emplear en la primera etapa de la reacción para el paso de propeno a acroleína se caracterizan por contener los elementos Mo, Fe y Bi, mientras que las masas activas de óxidos multimetálicos a emplear en la segunda etapa de la reacción para el paso de acroleína a ácido acrílico se caracterizan por contener los elementos Mo y V. Además, normalmente no se efectúa una separación intermedia de la acroleína de la mezcla gaseosa de productos de la primera etapa de la reacción. Antes bien, la mezcla gaseosa de productos conteniendo acroleína de la primera etapa de la reacción, si fuera necesario, tras la reducción de su temperatura por enfriamiento, así como, si fuera necesario, tras la adición de oxígeno molecular adicional y/o gas inerte, se emplea generalmente como tal para la oxidación ulterior de la acroleína en la segunda etapa de la reacción.

Además del oxígeno molecular y de los reactivos, la mezcla gaseosa de reacción contiene, entre otros, en consecuencia, gas inerte, para mantener la mezcla gaseosa de reacción fuera del rango de explosión.

Un objeto de una oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada en dos etapas de este tipo consiste en obtener, en un único paso de la mezcla gaseosa de reacción a través de ambas etapas de reacción, en condiciones de contorno predefinidas en caso contrario, un rendimiento  $A^{AA}$  en ácido acrílico lo más alto posible (esto es el número de moles de propeno transformado en ácido acrílico, relativo al número de moles de propeno empleado).

Otro objeto de una oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada de este tipo consiste en obtener un rendimiento espacio-temporal  $RZA^{AA}$  en ácido acrílico lo más alto posible (esto es, en un procedimiento continuo, la cantidad total en litros de ácido acrílico producida por hora y volumen total del relleno de catalizador del lecho fijo empleado).

## ES 2 300 753 T3

Para un rendimiento  $A^{AA}$  constante dado, el rendimiento espacio-temporal es tanto mayor, cuanto mayor sea la carga del relleno de catalizador del lecho fijo de la primera etapa de la reacción (relleno de catalizador del lecho fijo 1) con propeno (abajo se entiende la cantidad de propeno en litros normales (= IN; el volumen en litros, que ocuparía la cantidad correspondiente de propeno en condiciones normales, es decir, a 25°C y 1 bar.), que se conduce como componente de la mezcla inicial de gas de reacción 1 por hora a través de 1 litro de relleno de catalizador del lecho fijo 1).

Las enseñanzas de los documentos WO 01/36364, DE-A 19927624, DE-A 19948248, DE-A 19948523, DE-A 19948241 y DE-A 19910506 se dirigen, por tanto, a elevar significativamente, para  $A^{AA}$  esencialmente constante, la carga de propeno del relleno de catalizador del lecho fijo de la primera etapa de la reacción. Esto se logra esencialmente por el hecho de que tanto el relleno de catalizador del lecho fijo en la primera etapa de la reacción como también el relleno de catalizador del lecho fijo en la segunda etapa de la reacción se disponen, en cada caso, en dos zonas de temperatura espacialmente consecutivas (zonas de reacción). La carga de propeno del relleno de catalizador del lecho fijo 1 se selecciona además hasta  $\geq 160$  IN/l de relleno de catalizador del lecho fijo 1 · h y la temperatura de la, en cada caso, segunda (en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción) zona de temperatura se tiene que encontrar al menos 5°C por encima de la temperatura de la primera zona de temperatura.

De manera similar, también la EP-A 1106598 enseña un procedimiento de la conducción de alta carga para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada, en el que los rellenos de catalizador de lecho fijo de ambas etapas de reacción se disponen, en cada caso, en varias zonas de temperatura. La diferencia de temperaturas de una siguiente zona de temperatura en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción puede encontrarse además, conforme a lo aprendido gracias a la EP-A 1106598, tanto más como también menos de 5°C por encima de la temperatura de la zona de temperatura precedente, dejando la EP-A 1106598 completamente abierto, en qué condiciones debería emplearse una diferencia de temperaturas mayor y en qué condiciones debería emplearse una diferencia de temperaturas menor.

La EP-A 1106598 deja también completamente abierto, lo que ha de entenderse por temperatura de una zona de reacción y/o de temperatura.

En contraste con esto, en los demás documentos del estado de la técnica citado se entiende por temperatura de una zona de reacción la temperatura del relleno de catalizador del lecho fijo localizado en la zona de reacción durante la ejecución del procedimiento en ausencia de una reacción química. Si esta temperatura no es constante dentro de la zona de reacción, el término temperatura de una zona de reacción hace referencia al valor medio (numérico) de la temperatura del relleno de catalizador del lecho fijo a lo largo de la zona de reacción. Resulta además esencial, que el temperado de las zonas individuales de reacción se lleva a cabo de manera esencialmente independiente unos de otros, por lo que a una zona de reacción siempre le corresponde una zona de temperatura. La anterior definición de la temperatura de una zona de reacción debería aplicarse también en este documento.

Como la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada es una reacción acentuadamente exotérmica, la temperatura de la mezcla gaseosa de reacción durante el paso reactivo a través del relleno de catalizador del lecho fijo es generalmente diferente de la temperatura de una zona de reacción. Se encuentra normalmente por encima de la temperatura de la zona de reacción y recorre dentro de una zona de reacción generalmente un máximo (punto caliente máximo) o desciende partiendo de un valor máximo.

Sin embargo, resulta desfavorable en las enseñanzas del estado de la técnica, que se ajusten exclusivamente para procurar una ordenación multizona con alta carga de propeno. Esto resulta desfavorable, siempre que a un procedimiento de este tipo le acompañe indispensablemente un alto  $RZA^{AA}$ . Esto presupone, sin embargo, una correspondiente demanda de mercado de ácido acrílico. Si esta última no se da (por ejemplo, temporalmente), la ordenación multizona tiene que operar necesariamente a menores cargas de propeno, encontrándose entonces, aparte de esto, una selectividad lo más alta posible de la formación de ácido acrílico, relativa al propeno reaccionado, como magnitud final a intentar en primer plano ( $S^{AA}$ ). Esta es la cantidad molar de ácido acrílico formada en un único paso mediante la ordenación multizona, relativa al número de moles de propeno transformado de ese modo.

El objetivo de la presente invención consiste, por tanto, en proporcionar un procedimiento para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada en una ordenación multizona, en el que para cargas de propeno de  $< 160$  IN/l · h la formación de ácido acrílico se lleva a cabo con una selectividad lo más alta posible.

Se encontró acorde a esto un procedimiento para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada, en el que un propeno, oxígeno molecular y al menos una mezcla inicial de gas de reacción 1 comprendiendo gas inerte, conteniendo el oxígeno molecular y el propeno en una razón molar  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , en una primera etapa de la reacción se conduce a través de un relleno de catalizador del lecho fijo 1, dispuesto en dos zonas de reacción A, B espacialmente consecutivas, siendo la temperatura de la zona de reacción A una temperatura en el rango de 290 a 380°C y la temperatura de la zona de reacción B, asimismo, una temperatura en el rango de 290 a 380°C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetalico conteniendo los elementos Mo, Fe y Bi, de forma que la zona de reacción A se extienda hasta una conversión del propeno de 40 a 80% molar y la conversión del propeno en un único paso a través del relleno de catalizador del lecho fijo 1 sea  $\geq 90\%$  molar y siendo la selectividad acompañante de la formación de acroleína, así como de la formación de productos secundarios del ácido acrílico,

## ES 2 300 753 T3

en conjunto,  $\geq 90\%$  molar, reduciéndose, si fuera necesario, la temperatura de la mezcla gaseosa de productos que abandona la primera etapa de la reacción mediante enfriamiento y añadiéndose a la mezcla gaseosa de productos, si fuera necesario, oxígeno molecular y/o gas inerte, y conduciéndose posteriormente la mezcla gaseosa de productos como acroleína, oxígeno molecular y al menos una mezcla inicial de gas de reacción 2 conteniendo gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una razón molar  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , en una segunda etapa de la reacción a través de un relleno de catalizador del lecho fijo 2, dispuesto en dos zonas de reacción espacialmente consecutivas C, D, siendo la temperatura de la zona de reacción C una temperatura en el rango de 230 a 320°C y la temperatura de la zona de reacción D asimismo una temperatura en el rango de 230 a 320°C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetalico conteniendo los elementos Mo y V, de forma que la zona de reacción C se extienda hasta una conversión de la acroleína del 45 al 85% molar y la conversión de la acroleína en un único paso a través del relleno de catalizador del lecho fijo 2 sea  $\geq 90\%$  molar y la selectividad de la formación de ácido acrílico equilibrada sobre todas las zonas de reacción, relativo al propeno reaccionado, sea  $\geq 80\%$  molar, correspondiendo la secuencia temporal, en la que la mezcla gaseosa de reacción fluye a través de las zonas de reacción, a la secuencia alfabética de la zonas de reacción, caracterizado porque

- a) la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 1 con el propeno contenido en la mezcla inicial de gas de reacción 1 es  $< 160$  lN de propeno/l de relleno de catalizador del lecho fijo 1  $\cdot h$  y  $\geq 90$  lN de propeno/l de relleno de catalizador del lecho fijo 1  $\cdot h$ ;
- b) la actividad volumétricamente específica del relleno de catalizador del lecho fijo 1 en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador del lecho fijo 1 o bien es constante o aumenta al menos una vez;
- c) la diferencia  $T^{maxA} - T^{maxB}$ , formada a partir de la temperatura más alta  $T^{maxA}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción A, y de la temperatura más alta  $T^{maxB}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción B, es  $\geq 0^\circ C$ ;
- d) la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 2 con la acroleína contenida en la mezcla inicial de gas de reacción 2 es  $\leq 145$  lN de acroleína/relleno de catalizador del lecho fijo 2  $\cdot h$  y  $\geq 70$  lN de acroleína/l relleno de catalizador del lecho fijo 2  $\cdot h$ ;
- e) la actividad volumétricamente específica del relleno de catalizador del lecho fijo 2 en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador del lecho fijo 2 aumenta al menos una vez; y
- f) la diferencia  $T^{maxC} - T^{maxD}$ , formada a partir de la temperatura más alta  $T^{maxC}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción C, y de la temperatura más alta  $T^{maxD}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción D, es  $\geq 0^\circ C$ .

En el procedimiento conforme a la invención, la diferencia  $T^{maxA} - T^{maxB}$  no asciende generalmente a más de 80°C.

Conforme a la invención,  $T^{maxA} - T^{maxB}$  asciende preferentemente a  $\geq 3^\circ C$  y  $\leq 70^\circ C$ .  $T^{maxA} - T^{maxB}$  asciende de manera muy especialmente preferente en el procedimiento conforme a la invención a  $\geq 20^\circ C$  y  $\leq 60^\circ C$ .

Además, la diferencia  $T^{maxC} - T^{maxD}$  no asciende, en el procedimiento conforme a la invención, generalmente a más de 75°C.

Conforme a la invención,  $T^{maxC} - T^{maxD}$  asciende preferentemente a  $\geq 3^\circ C$  y  $\leq 60^\circ C$ .  $T^{maxC} - T^{maxD}$  asciende de manera muy especialmente preferente en el procedimiento conforme a la invención a  $\geq 5^\circ C$  y  $\leq 40^\circ C$ .

El procedimiento conforme a la invención se ha mostrado, por ejemplo, favorable, cuando la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 1 con el propeno contenido en la mezcla inicial de gas de reacción 1 es  $\geq 90$  lN de propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 155$  lN de propeno/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 100$  lN de propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 150$  lN de propeno/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 110$  lN de propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 145$  lN de propeno/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 120$  lN de propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 140$  lN de propeno/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 125$  lN de propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 135$  lN de propeno/l  $\cdot h$ , y la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 2 con la acroleína contenida en la mezcla inicial de gas de reacción 2 es  $\geq 70$  lN de acroleína/l  $\cdot h$  y  $\leq 140$  lN de acroleína/l  $\cdot h$  y/o  $\leq 135$  lN de acroleína/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 80$  lN de acroleína/l  $\cdot h$  y  $\leq 130$  lN de acroleína/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 90$  lN de acroleína/l  $\cdot h$  y  $\leq 125$  lN de acroleína/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 100$  lN de acroleína/l  $\cdot h$  y  $\leq 120$  lN de acroleína/l  $\cdot h$ , ó  $\geq 105$  lN de acroleína/l  $\cdot h$  y  $\leq 115$  lN de acroleína/l  $\cdot h$ .

El procedimiento conforme a la invención puede emplearse también claramente, cuando la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 1 con el propeno contenido en la mezcla inicial de gas de reacción 1 sea  $< 90$  lN propeno/l  $\cdot h$  y la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 2 con la acroleína contenida en la mezcla inicial de gas de reacción 2 sea  $< 70$  lN de acroleína/l  $\cdot h$ . El funcionamiento de una ordenación multizona para cargas de reactivos bajas en tal medida sería, sin embargo, apenas económico aún.

Las diferencias  $T^{maxA} - T^{maxB}$  exigidas conforme a la invención se ajustan durante la ejecución del procedimiento conforme a la invención normalmente, cuando, por un lado, tanto la temperatura de la zona de reacción A como también la temperatura de la zona de reacción B se encuentran en el rango de 290 a 380°C y, por otro lado, la diferencia

## ES 2 300 753 T3

entre la temperatura de la zona de reacción B ( $T_B$ ) y la temperatura de la zona de reacción A ( $T_A$ ), es decir,  $T_B - T_A$ , sea  $\leq 0^\circ\text{C}$  y  $\geq -20^\circ\text{C}$  o  $\leq 10^\circ\text{C}$ , y/o  $\leq 0^\circ\text{C}$  y  $\geq -5^\circ\text{C}$ , o con frecuencia  $\leq 0^\circ\text{C}$  y  $\geq -3^\circ\text{C}$ .

- 5 Es decir, en comparación con las enseñanzas del estado de la técnica para altas cargas, en el procedimiento conforme a la invención, la temperatura de la zona sucesiva será normalmente menor que la temperatura de la zona de reacción precedente.

Esto se aplica así también para las dos zonas de reacción de la segunda etapa de reacción.

- 10 Es decir, las diferencias  $T^{\text{maxC}} - T^{\text{maxD}}$  exigidas conforme a la invención se ajustan durante la ejecución del procedimiento conforme a la invención normalmente, cuando, por un lado, tanto la temperatura de la zona de reacción C como también la temperatura de la zona de reacción D se encuentran en el rango de  $230$  a  $320^\circ\text{C}$  y, por otro lado, la diferencia entre la temperatura de la zona de reacción D ( $T_D$ ) y la temperatura de la zona de reacción C ( $T_C$ ), es decir,  $T_D - T_C$ , sea  $\leq 0^\circ\text{C}$  y  $\geq -20^\circ\text{C}$  o  $\geq -10^\circ\text{C}$ , y/o  $\leq 0^\circ\text{C}$  y  $\geq -5^\circ\text{C}$ , o con frecuencia  $\leq 0^\circ\text{C}$  y  $\geq -3^\circ\text{C}$ .

- 15 La afirmación citada anteriormente respecto a la diferencia de temperaturas  $T_B - T_A$  se aplica también, cuando la temperatura de la zona de reacción A se encuentra en el intervalo preferente de temperatura de  $305$  a  $365^\circ\text{C}$  y/o en el rango especialmente preferente de  $310$  a  $340^\circ\text{C}$ .

- 20 La afirmación citada anteriormente respecto a la diferencia de temperaturas  $T_D - T_C$  se aplica también, de manera correspondiente, cuando la temperatura de la zona de reacción C se encuentra en el intervalo preferente de temperaturas de  $250$  a  $300^\circ\text{C}$  y/o en el rango especialmente preferente de  $260^\circ\text{C}$  a  $280^\circ\text{C}$ .

- 25 La presión de operación puede encontrarse, en ambas etapas de reacción del procedimiento conforme a la invención, tanto por debajo de presión normal (por ejemplo, hasta  $0,5$  bar) como también por encima de la misma. La presión de operación en las dos etapas de reacción del procedimiento conforme a la invención se encuentra típicamente a valores de  $1$  a  $5$  bar, con frecuencia de  $1$  a  $3$  bares.

- 30 La presión de la reacción no supera normalmente, en ninguna de las dos etapas de reacción, los  $100$  bar.

La conversión del propeno, referida al paso sencillo del relleno de catalizador del lecho fijo 1 en el procedimiento conforme a la invención, alcanza generalmente  $\geq 92\%$  molar ó  $\geq 94\%$  molar.

- 35 La selectividad de la formación del producto final (suma de la formación de acroleína y de la formación de productos secundarios del ácido acrílico) alcanza además, para una selección del catalizador apropiada de manera conocida, regularmente  $\geq 92\%$  molar, ó  $\geq 94\%$  molar, con frecuencia  $\geq 95\%$  molar, ó  $\geq 96\%$  molar y/o  $\geq 97\%$  molar.

- 40 Conforme a la invención, la zona de reacción A se extiende preferentemente hasta una conversión del propeno del  $50$  al  $70\%$  molar y de manera especialmente preferente hasta una conversión del propeno del  $60$  al  $70\%$  molar.

- 45 En el procedimiento conforme a la invención, la carga de acroleína del relleno de catalizador del lecho fijo 2 se encuentra generalmente aprox.  $10$  IN/l · h, con frecuencia aprox.  $20$  y/o  $25$  IN/l · h por debajo de la carga de propeno del relleno de catalizador del lecho fijo 1. Esto ha de atribuirse en primer lugar a que en la primera etapa de la reacción tanto la conversión del propeno como también la selectividad de la formación de acroleína no alcanzan generalmente ningún  $100\%$ .

Conforme a la invención, la zona de reacción C se extiende preferentemente hasta una conversión de la acroleína procedente de la primera etapa de la reacción del  $50$  al  $85\%$  molar y/o del  $60$  al  $85\%$  molar.

- 50 La conversión de la acroleína, referida al sencillo paso del relleno de catalizador del lecho fijo 2, alcanza generalmente, en el procedimiento conforme a la invención,  $\geq 92\%$  molar ó  $\geq 94\%$  molar ó  $\geq 96\%$  molar ó  $\geq 98\%$  molar y, con frecuencia, hasta  $\geq 99\%$  molar o más.

- 55 Para una selección del relleno de catalizador del lecho fijo 2 apropiada de manera conocida, en el procedimiento conforme a la invención, la selectividad de la formación de ácido acrílico equilibrada a través de ambas etapas de reacción, relativa al propeno reaccionado, puede encontrarse a valores  $\geq 83\%$  molar, con frecuencia a  $\geq 85\%$  molar, ó  $\geq 88\%$  molar, con frecuencia a  $\geq 90\%$  molar, ó  $\geq 93\%$  molar.

- 60 La razón molar de  $\text{O}_2$ :  $\text{C}_3\text{H}_6$  en la mezcla inicial de gas de reacción 1 ha de ser, conforme a la invención,  $\geq 1$ . Esta razón se encuentra convencionalmente a valores  $\leq 3$ .

La razón molar de  $\text{O}_2$ :  $\text{C}_3\text{H}_6$  en la mezcla inicial de gas de reacción 1 conforme a la invención asciende con frecuencia a  $\geq 1,5$  y  $\leq 2,0$ .

- 65 La razón molar de  $\text{O}_2$ :  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  en la mezcla inicial de gas de reacción 2 asciende asimismo, conforme a la invención, preferentemente a  $\geq 1$ . Esta razón se encuentra asimismo convencionalmente a valores  $\leq 3$ . La razón molar de  $\text{O}_2$ : acroleína en la mezcla inicial de gas de reacción 2 conforme a la invención es, con frecuencia, de  $1$  a  $2$  y/o de  $1$  a  $1,5$ .

## ES 2 300 753 T3

Como catalizadores para el relleno de catalizador del lecho fijo 1 del procedimiento conforme a la invención entran en consideración todos aquellos, cuya masa activa sea al menos un óxido multimetálico conteniendo Mo, Bi y Fe.

Estas son particularmente las masas activas de óxidos multimetálicos de Fórmula general I de la DE-A 19955176, las masas activas de óxidos multimetálicos de Fórmula general I de la DE-A 19948523, las masas activas de óxidos multimetálicos de Fórmulas generales I, II y III de la DE-A 10101695, las masas activas de óxidos multimetálicos de Fórmulas generales I, II y III de la DE-A 19948248 y las masas activas de óxidos multimetálicos de Fórmulas generales I, II y III de la DE-A 19955168 así como las masas activas de óxidos multimetálicos especificadas en la EP-A 700714.

Resultan además apropiados para el relleno de catalizador del lecho fijo 1 los catalizadores de óxidos multimetálicos conteniendo Mo, Bi y Fe mostrados en los documentos DE-A 10046957, DE-A 10063162, DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DEC 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (aquellos de Fórmula general II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 y EP-A 700714. Esto se aplica particularmente para los modos de ejecución ejemplares de estos documentos, entre los cuales se prefieren especialmente aquellos de la EPA 15565, de la EP-A 575897, de la DE-A 19746210 y de la DE-A 19855913. Han de ponerse especialmente de relieve en este contexto un catalizador conforme al Ejemplo 1 c de la EP-A 15565, así como un catalizador a elaborar correspondientemente, cuya masa activa presente, sin embargo, la composición  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10 \text{ SiO}_2$ . Han de ponerse además de relieve el ejemplo con el n° de orden 3 de la DE-A 19855913 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$ ) como catalizador macizo cilíndrico hueco de geometría 5 mm x 3 mm x 2 mm y/o 5 mm x 2 mm x 2 mm (en cada caso, diámetro externo x altura x diámetro interno), así como el catalizador macizo de óxido multimetálico II conforme al Ejemplo 1 de la DE-A 19746210. Habría que mencionar además los catalizadores de óxido multimetálico de la US-A 4438217. Esto último se aplica particularmente, cuando estos presenten una geometría cilíndrica hueca de dimensiones 5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm, ó 5 mm x 2 mm x 2 mm, ó 5 mm x 3 mm x 2 mm, ó 6 mm x 3 mm x 3 mm, ó 7 mm x 3 mm x 4 mm (en cada caso, diámetro externo x altura x diámetro interno). Resultan asimismo apropiados los catalizadores de óxidos multimetálicos y geometrías de la DE-A 10101695 y/o WO 02/062737.

Resultan además apropiados el Ejemplo 1 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0,5} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,6}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$ ) como catalizador macizo cilíndrico hueco (anular) de geometría 5 mm x 3 mm x 2 mm y/o 5 mm x 2 mm x 2 mm (en cada caso, diámetro externo x longitud x diámetro interno), así como los catalizadores de cáscara 1, 2 y 3 de la DE-A 10063162 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_3\text{Co}_7\text{Si}_{1,6}\text{K}_{0,08}$ ), sin embargo, como catalizadores anulares de cáscara de espesor de cáscara apropiado y aplicados sobre anillos de soporte de geometría 5 mm x 3 mm x 1,5 mm y/o 7 mm x 3 mm x 1,5 mm (en cada caso, diámetro externo x longitud x diámetro interno).

Una multitud de masas activas de óxidos multimetálicos apropiadas para los catalizadores del relleno de catalizador del lecho fijo 1 se puede subsumar bajo la Fórmula general I



en la que las variables tienen el siguiente significado:

$\text{X}^1$  = níquel y/o cobalto,

$\text{X}^2$  = talio, un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo,

$\text{X}^3$  = zinc, fósforo, arsénico, boro, antimonio, estaño, cerio, plomo y/o wolframio,

$\text{X}^4$  = silicio, aluminio, titanio y/o zirconio,

a = 0,5 a 5,

b = 0,01 a 5, preferentemente de 2 a 4,

c = 0 a 10, preferentemente de 3 a 10,

d = 0 a 2, preferentemente de 0,02 a 2,

e = 0 a 8, preferentemente de 0 a 5,

f = 0 a 10 y

n = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en I.

Pueden obtenerse de manera conocida (véase, por ejemplo, la DE-A 4023239) y se configuran convencionalmente en sustancia en esferas, anillos o cilindros o también en forma de catalizadores de cáscara, es decir, cuerpos portadores inertes preconfigurados recubiertos con la masa activa. Sin embargo, también pueden utilizarse claramente en forma de polvo como catalizadores.

## ES 2 300 753 T3

En principio pueden elaborarse masas activas de Fórmula general 1 de manera sencilla, produciendo, a partir de fuentes apropiadas de sus constituyentes elementales, una mezcla seca lo más íntima posible, preferentemente finamente dividida, constituida conforme a su estequiometría y calcinándola a temperaturas de 350 a 650°C. La calcinación puede verificarse tanto en gas inerte como también en una atmósfera oxidativa, como por ejemplo, aire (mezcla de gas inerte y oxígeno), así como también en atmósfera reductora (por ejemplo, mezcla de gas inerte,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  y/o  $\text{H}_2$ ). La duración de la calcinación puede ser desde algunos minutos hasta algunas horas y decrece convencionalmente con la temperatura. Como fuentes de los constituyentes elementales de las masas activas de óxidos multimetálicos I entran en consideración aquellos compuestos, en los que se trata de ya de óxidos y/o de aquellos compuestos, que pueden convertirse en óxidos mediante calentamiento, al menos en presencia de oxígeno.

Además de los óxidos, entran en consideración como tales compuestos iniciales, especialmente, los haluros, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, complejos amino, sales de amonio y/o hidróxidos (compuestos como  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CHO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  y/o oxalato amónico, que se pueden descomponer y/o desintegrarse, como muy tarde durante la calcinación posterior, en compuestos de escape gaseoso, pueden introducirse adicionalmente en la mezcla seca íntima).

La mezcla íntima de los compuestos iniciales para la elaboración de masas activas de óxidos multimetálicos I puede verificarse en forma seca o en forma húmeda. Si se lleva a cabo en forma seca, los compuestos iniciales se introducen convenientemente como polvo finamente dividido y se someten a la calcinación tras la mezcla y, si fuera necesario, compresión. Sin embargo, la mezcla íntima se lleva a cabo preferentemente en forma húmeda. Los compuestos iniciales se mezclan juntos además convencionalmente en forma de disolución acuosa y/o suspensión. Se obtienen mezclas secas especialmente íntimas en el procedimiento de mezclado descrito, cuando se parte exclusivamente de fuentes presentes en forma disuelta de los constituyentes elementales. Como disolvente se emplea preferentemente agua. A continuación se seca la masa acuosa obtenida, efectuándose el proceso de secado preferentemente mediante secado por atomizado de la mezcla acuosa con temperaturas de salida de 100 a 150°C.

Las masas activas de óxidos multimetálicos de Fórmula general I no se emplea convencionalmente en forma de polvo en el relleno de catalizador del lecho fijo 1, sino que se configura en determinadas geometrías del catalizador, pudiendo realizarse el conformado antes o después de la calcinación final. Por ejemplo, se pueden elaborar catalizadores macizos a partir de la forma en polvo de la masa activa o de su masa precursora no calcinada y/o parcialmente calcinada mediante compresión para la obtención de la geometría deseada del catalizador (por ejemplo, mediante tabletación, extrusión o moldeo por extrusión), pudiendo añadirse, si fuera necesario, auxiliares, como por ejemplo, grafito o ácido esteárico como lubricantes y/o auxiliares de conformado y agentes de refuerzo como microfibras de vidrio, asbesto, carburo de silicio o titanato potásico. Son geometrías apropiadas de catalizador macizo, por ejemplo, cilindro macizo o cilindro hueco con un diámetro externo y una longitud de 2 a 10 mm. En el caso del cilindro hueco, resulta apropiado un espesor de pared de 1 a 3 mm. El catalizador macizo puede presentar también claramente geometría esférica, pudiendo alcanzar el diámetro esférico de 2 a 10 mm.

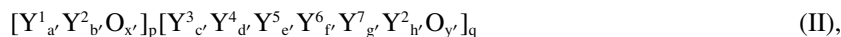
Una geometría cilíndrica hueca especialmente favorable asciende a 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno), particularmente en el caso de catalizadores macizos.

El conformado de la masa activa en polvo o de su masa precursora en polvo, aún sin calcinar y/o parcialmente calcinada, puede realizarse claramente también mediante aplicación sobre soportes de catalizador inertes preconfigurados. El recubrimiento de los cuerpos portadores para la elaboración de los catalizadores de cáscara se implementa generalmente en un contenedor apropiadamente giratorio, tal y como se conoce, por ejemplo, gracias a la DE-A 2909671, a la EP-A 293859 o gracias a la EP-A 714700. Para el recubrimiento de los cuerpos portadores se humedece convenientemente la masa en polvo aplicada y se seca de nuevo tras la aplicación, por ejemplo, por medio de aire caliente. El espesor de capa de la masa en polvo aplicada sobre el cuerpo portador se selecciona convenientemente situado en el rango de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el rango de 50 a 500  $\mu\text{m}$  y de manera especialmente preferente en el rango de 150 a 250  $\mu\text{m}$ .

Como materiales portadores se pueden emplear además óxidos de aluminio porosos o no porosos habituales, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de zirconio, carburo de silicio o silicatos como los de magnesio o de aluminio. Generalmente se comportan de manera esencialmente inerte respecto a la reacción objetivo sometida al procedimiento conforme a la invención en la primera etapa de la reacción. Los cuerpos portadores se pueden configurar regular o irregularmente, prefiriéndose los cuerpos portadores diseñados regularmente con una rugosidad superficial formada claramente, por ejemplo, esferas o cilindros huecos. Resulta apropiado el empleo de portadores esféricos de esteatita esencialmente no porosos, superficialmente rugosos, (por ejemplo, esteatita C220 del Fab. CeramTec), cuyo diámetro vale de 1 a 8 mm, preferentemente de 4 a 5 mm. Sin embargo, resulta también apropiado el empleo de cilindros como cuerpos portadores, cuya longitud vale de 2 a 10 mm y cuyo diámetro externo vale de 4 a 10 mm. En el caso de los anillos apropiados conforme a la invención como cuerpos portadores, el espesor de pared se encuentra además convencionalmente entre 1 y 4 mm. Los cuerpos portadores anulares a emplear preferentemente conforme a la invención poseen una longitud de 2 a 6 mm, un diámetro externo de 4 a 8 mm y un espesor de pared de 1 a 2 mm. Resultan también especialmente apropiados conforme a la invención los anillos de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como cuerpos portadores. La delgadez de las masas de óxido catalíticamente activas aplicadas sobre la superficie del cuerpo portador se ajusta naturalmente al espesor de cáscara deseado (comp. EP-A 714 700).

## ES 2 300 753 T3

Son masas activas de óxidos multimetálicos apropiadas para los catalizadores de la primera etapa de la reacción, además, las masas de Fórmula general II



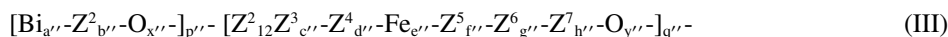
en la que las variables tienen el siguiente significado:

- Y<sup>1</sup> = sólo bismuto o bismuto y al menos uno de los elementos telurio, antimonio, estaño y cobre,
- Y<sup>2</sup> = molibdeno o molibdeno y wolframio,
- Y<sup>3</sup> = un metal alcalino, talio y/o samario,
- Y<sup>4</sup> = un metal alcalino-térreo, níquel, cobalto, cobre, manganeso, zinc, estaño, cadmio y/o mercurio,
- Y<sup>5</sup> = hierro o hierro y al menos uno de los elementos cromo y cerio,
- Y<sup>6</sup> = fósforo, arsénico, boro y/o antimonio,
- Y<sup>7</sup> = un metal de las tierras raras, titanio, zirconio, niobio, tantalio, renio, rutenio, rodio, plata, oro, aluminio, galio, indio, silicio, germanio, plomo, torio y/o uranio,
- a' = 0,01 a 8,
- b' = 0,1 a 30,
- c' = 0 a 4,
- d' = 0 a 20,
- e' > 0 a 20,
- f' = 0 a 6,
- g' = 0 a 15,
- h' = 8 a 16,
- x', y' = números, determinados por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en II y
- p, q = números, cuya razón p/q asciende a de 0,1 a 10,

conteniendo intervalos extendidos tridimensionalmente, limitados por su entorno local debido a su diferente composición de su entorno local, de composición química Y<sup>1</sup><sub>a'</sub>Y<sup>2</sup><sub>b'</sub>O<sub>x'</sub>, cuyo diámetro máximo (distancia más larga que pasa a través del punto central del intervalo, de unión de dos puntos situados sobre la superficie (superficie límite) del intervalo) alcanza de 1 nm a 100 µm, con frecuencia de 10 nm a 500 nm ó de 1 µm a 50 y/o 25 µm.

Son masas de óxido multimetálico II especialmente favorables conforme a la invención aquellas, en las que Y<sup>1</sup> sólo es bismuto.

Entre estas se prefieren de nuevo aquellas correspondientes a la Fórmula general III



en la que las variantes tienen el siguiente significado:

- Z<sup>2</sup> = molibdeno o molibdeno y wolframio,
- Z<sup>3</sup> = níquel y/o cobalto,
- Z<sup>4</sup> = talio, un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo,
- Z<sup>5</sup> = fósforo, arsénico, boro, antimonio, estaño, cerio y/o plomo,
- Z<sup>6</sup> = silicio, aluminio, titanio y/o zirconio,

## ES 2 300 753 T3

$Z^7$  = cobre, plata y/o oro,

$a''$  = 0,1 a 1,

5  $b''$  = 0,2 a 2,

$c''$  = 3 a 10,

$d''$  = 0,02 a 2,

10  $e''$  = 0,01 a 5, preferentemente de 0,1 a 3,

$f''$  = 0 a 5,

15  $g''$  = 0 a 10,

$h''$  = 0 a 1,

$x''$ ,  $y''$  = números, determinados por la valencia y frecuencia del elemento diferente del oxígeno en III,

20  $p''$ ,  $q''$  = números, cuya razón  $p''/q''$  asciende a entre 0,1 y 5, preferentemente de 0,5 a 2,

prefiriéndose muy especialmente las masas III, en las que  $Z^2_{b''}$  = (wolframio) $_{b''}$  y  $Z^2_{12}$  = (molibdeno) $_{12}$ .

25

Resulta además ventajoso, que al menos el 25% molar (preferentemente al menos el 50% molar y de manera especialmente preferente al menos el 100% molar) de la porción total  $[Y^1_{a'} Y^2_{b'} O_{x'}]_p$  ( $[Bi_{a'} Z^2_{b'} O_{x'}]_{p''}$ ) de las masas de óxido multimetálico II apropiadas conforme a la invención (masas de óxido multimetálico III) en las masas de óxido multimetálico II apropiadas conforme a la invención (masas de óxido multimetálico III) se encuentre en forma de intervalos extendidos tridimensionalmente, limitados por su entorno local debido a su diferente composición de su entorno local, de composición química  $Y^1_{a'} Y^2_{b'} O_{x'}$  ( $[Bi_{a'} Z^2_{b'} O_{x'}]$ ), cuyo diámetro máximo en el rango valga de 1 nm a 100  $\mu m$ .

30

En lo que al conformado se refiere, para los catalizadores de masas de óxido multimetálico II se aplica lo dicho para los catalizadores de masas de óxido multimetálico I.

35

La elaboración de masas activas de masas de óxido multimetálico II se describe, por ejemplo, en la EP-A 575897, así como en la DE-A 19855913.

40

Los materiales portadores inertes recomendados anteriormente entran en consideración, entre otros, también como materiales inertes para la dilución y/o delimitación del correspondiente lecho fijo de catalizador, y/o como su carga previa protectora.

45

Para los catalizadores del relleno de catalizador del lecho fijo 2 entran en principio en consideración todas las masas de óxido multimetálico conteniendo Mo y V como masas activas, por ejemplo, aquellas de la DE-A 10046928.

Una multitud de las mismas, por ejemplo, aquellas de la DE-A 19815281, se pueden subsumar bajo la Fórmula general IV

50



en la que las variables tienen el siguiente significado:

55

$X^1$  = W, Nb, Ta, Cr y/o Ce,

$X^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn y/o Zn,

$X^3$  = Sb y/o Bi,

60

$X^4$  = uno o varios metales alcalinos,

$X^5$  = uno o varios metales alcalino-térreos,

65

$X^6$  = Si, Al, Ti y/o Zr,

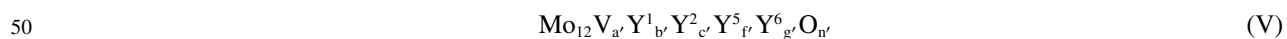
## ES 2 300 753 T3

- a = 1 a 6,  
b = 0,2 a 4,  
5 c = 0,5 a 18,  
d = 0 a 40,  
e = 0 a 2,  
10 f = 0 a 4,  
g = 0 a 40 y  
15 n = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en IV.

Son modos de ejecución preferidos conforme a la invención dentro de los óxidos multimetálicos IV activos aquellos, abarcados por los siguientes significados de las variables de Fórmula general IV:

- 20  $X^1$  = W, Nb, y/o Cr,  
 $X^2$  = Cu, Ni, Co, y/o Fe,  
25  $X^3$  = Sb,  
 $X^4$  = Na y/o K,  
 $X^5$  = Ca, Sr y/o Ba,  
30  $X^6$  = Si, Al, y/o Ti,  
a = 1,5 a 5,  
b = 0,5 a 2,  
35 c = 0,5 a 3,  
d = 0 a 2,  
40 e = 0 a 0,2,  
f = 0 a 1 y  
n = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en IV.  
45

Son óxidos multimetálicos IV muy especialmente preferentes conforme a la invención, sin embargo, aquellas de Fórmula general V



con

- 55  $Y^1$  = W y/o Nb,  
 $Y^2$  = Cu y/o Ni,  
 $Y^5$  = Ca y/o Sr,  
60  $Y^6$  = Si y/o Al,  
a' = 2 a 4,  
65 b' = 1 a 1,5,

## ES 2 300 753 T3

c' = 1 a 3,

f' = 0 a 0,5

5 g' = 0 a 8 y

n' = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en V.

10 Las masas activas de óxidos multimetálicos (IV) apropiadas conforme a la invención pueden obtenerse de manera conocida, mostrada, por ejemplo, en la DE-A 4335973 o en la EP-A 714700.

Las masas activas de óxidos multimetálicos apropiadas para los catalizadores del relleno de catalizador del lecho fijo 2, particularmente aquellas de Fórmula general IV, pueden elaborarse, en principio, de manera sencilla produciendo, a partir de fuentes apropiadas de sus constituyentes elementales, una mezcla seca lo más íntima posible, preferentemente finamente dividida, constituida conforme a su estequiometría y calcinándola a temperaturas de 350 a 650°C. La calcinación puede verificarse tanto en gas inerte como también en una atmósfera oxidativa, como por ejemplo, aire (mezcla de gas inerte y oxígeno), así como también en atmósfera reductora (por ejemplo, mezclas de gas inerte y gases reductores como H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, metano y/o acroleína o los llamados gases de efecto reductor). La duración de la calcinación puede ser desde algunos minutos hasta algunas horas y decrece convencionalmente con la temperatura. Como fuentes de los constituyentes elementales de las masas activas de óxidos multimetálicos IV entran en consideración aquellos compuestos, en los que se trata de ya de óxidos y/o de aquellos compuestos, que pueden convertirse en óxidos mediante calentamiento, al menos en presencia de oxígeno.

25 La mezcla íntima de los compuestos iniciales para la elaboración de masas activas de óxido multimetálico IV puede verificarse en forma seca o en forma húmeda. Si se lleva a cabo en forma seca, los compuestos iniciales se introducen convenientemente como polvo finamente dividido y se someten a la calcinación tras la mezcla y, si fuera necesario, compresión. Sin embargo, la mezcla íntima se lleva a cabo preferentemente en forma húmeda.

30 Los compuestos iniciales se mezclan además juntos, convencionalmente en forma de disolución acuosa y/o suspensión. Se obtienen mezclas secas especialmente íntimas en el procedimiento de mezclado descrito, cuando se parte exclusivamente de fuentes presentes en forma disuelta de los constituyentes elementales. Como disolvente se emplea preferentemente agua. A continuación se seca la masa acuosa obtenida, efectuándose el proceso de secado preferentemente mediante secado por atomizado de la mezcla acuosa con temperaturas de salida de 100 a 150°C.

35 Las masas activas de óxidos multimetálicos resultantes, particularmente aquellas de Fórmula general IV, no se emplean generalmente en forma de polvo en el relleno de catalizador del lecho fijo 2, sino que se configura en determinadas geometrías del catalizador, pudiendo realizarse el conformado antes o después de la calcinación final. Por ejemplo, se pueden elaborar catalizadores macizos a partir de la forma en polvo de la masa activa o de su masa precursora no calcinada mediante compresión para la obtención de la geometría deseada del catalizador (por ejemplo, mediante tabletación, extrusión o moldeo por extrusión), pudiendo añadirse, si fuera necesario, auxiliares, como por ejemplo, grafito o ácido esteárico como lubricantes y/o auxiliares de conformado y agentes de refuerzo como microfibras de vidrio, asbesto, carburo de silicio o titanato potásico. Son geometrías apropiadas de catalizador macizo, por ejemplo, los cilindros macizos o cilindros huecos con un diámetro externo y una longitud de 2 a 10 mm. En el caso del cilindro hueco, resulta apropiado un espesor de pared de 1 a 3 mm. El catalizador macizo puede presentar también claramente geometría esférica, pudiendo alcanzar el diámetro esférico de 2 a 10 mm.

El conformado de la masa activa en polvo o de su masa precursora en polvo, aún sin calcinar, puede realizarse claramente también mediante aplicación sobre soportes de catalizador inertes preconfigurados. El recubrimiento de los cuerpos portadores para la elaboración de los catalizadores de cáscara se implementa generalmente en un contenedor apropiadamente giratorio, tal y como se conoce, por ejemplo, gracias a la DE-A 2909671, a la EP-A 293859 o gracias a la EP-A 714700.

55 Para el recubrimiento de los cuerpos portadores se humedece convenientemente la masa en polvo aplicada y se seca de nuevo tras la aplicación, por ejemplo, por medio de aire caliente. El espesor de capa de la masa en polvo aplicada sobre el cuerpo portador se selecciona convenientemente situado en el rango de 10 a 1000 µm, preferentemente en el rango de 50 a 500 µm y de manera especialmente preferente en el rango de 150 a 250 µm.

60 Como materiales portadores se pueden emplear además óxidos de aluminio porosos o no porosos habituales, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de zirconio, carburo de silicio o silicatos como los de magnesio o de aluminio. Los cuerpos portadores se pueden configurar regular o irregularmente, prefiriéndose los cuerpo portadores diseñados regularmente con una rugosidad superficial formada claramente, por ejemplo, esferas o cilindros huecos con revestimiento de gravilla. Resulta apropiado el empleo de portadores esféricos de esteatita esencialmente no porosos, superficialmente rugosos, (por ejemplo, esteatita C220 del Fab. CeramTec), cuyo diámetro vale de 1 a 8 mm, preferentemente de 4 a 5 mm. Sin embargo, resulta también apropiado el empleo de cilindros como cuerpos portadores, cuya longitud vale de 2 a 10 mm y cuyo diámetro externo vale de 4 a 10 mm. En el caso de los anillos apropiados conforme a la invención como cuerpos portadores, el espesor de pared se encuentra además convencionalmente entre 1 y 4 mm. Los cuerpos portadores anulares a emplear preferentemente poseen una longitud de 2 a 6 mm, un diámetro externo de 4 a

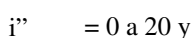
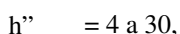
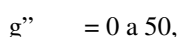
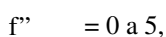
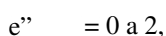
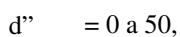
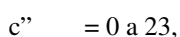
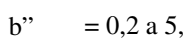
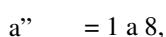
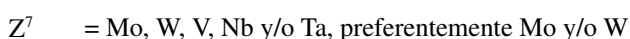
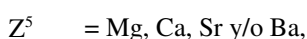
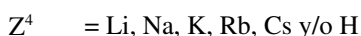
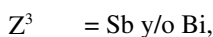
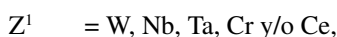
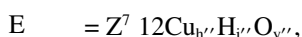
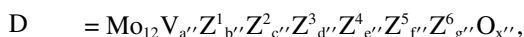
## ES 2 300 753 T3

8 mm y un espesor de pared de 1 a 2 mm. Resultan también especialmente apropiados los anillos de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como cuerpos portadores. La delgadez de las masas de óxido catalíticamente activas aplicadas sobre la superficie del cuerpo portador se ajusta naturalmente al espesor de cáscara deseado (comp. EP-A 714 700).

Son masas activas de óxidos multimetálicos apropiadas para los catalizadores del relleno de catalizador del lecho fijo 2, además, las masas de Fórmula general VI



en la que las variables tienen el siguiente significado:



$x'', y''$  = números, determinados por la valencia y frecuencia del elemento diferente del oxígeno en VI y

$p, q$  = números diferentes de cero, cuya razón  $p/q$  asciende a de 160:1 a 1:1,

y obtenibles preconfigurándose una masa de óxido multimetálico E



separado en forma finamente dividida (masa de salida 1) e incorporando, a continuación, la masa de salida 1 compacta preformada en una disolución acuosa, una suspensión acuosa o en una mezcla seca finamente dividida de fuentes de los elementos Mo, V,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$ ,  $Z^6$ , que contenga los elementos citados anteriormente en la estequiometría D



(masa de salida 2), en la razón de concentraciones  $p:q$  deseada, secándose, si fuera necesario, la mezcla acuosa resultante de ello, y calcinándose la masa precursora seca así dada antes o después de su secado para la obtención de la geometría del catalizador deseada a temperaturas de 250 a 600°C.

## ES 2 300 753 T3

Se prefieren las masas de óxido multimetálico VI, en las que la incorporación de la masa sólida de salida 1 formada previamente en una masa acuosa de salida 2 se lleva a cabo a una temperatura  $< 70^{\circ}\text{C}$ . La EP-A 668104, la DE-A 19736105, la DEA 10046928, la DE-A 19740493 y la DE-A 19528646, por ejemplo, contienen una descripción detallada de la elaboración de catalizadores de masas de óxido multimetálico VI.

En lo que al conformado se refiere, para los catalizadores de masas de óxido multimetálico VI se aplica lo dicho para los catalizadores de masas de óxido multimetálico IV.

Por otra parte, resultan apropiadas como masas de óxido multimetálico apropiadas para los catalizadores del relleno de catalizador del lecho fijo 2 aquellas de la DE-A 19815281, particularmente todos los modos de ejecución ejemplares de este documento. En lo que al conformado se refiere, se aplica lo dicho anteriormente.

Para el relleno de catalizador del lecho fijo 2 del procedimiento conforme a la invención resultan catalizadores especialmente apropiados los catalizadores de cáscara S1 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$ ) y S7 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_n$ ) de la DE-A 4442346 con un porcentaje de masa activa del 27% en peso y un espesor de cáscara de  $230\text{ }\mu\text{m}$ , el catalizador de cáscara del ejemplo de elaboración 5 de la DE-A 10046928 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$ ) con un porcentaje de masa activa del 20% en peso, los catalizadores de cáscara conformes a los ejemplos 1 a 5 de la DE-A 19815281, sin embargo, asimismo como los catalizadores de cáscara citados previamente para la segunda etapa de la reacción aplicados sobre anillos de soporte de geometría  $7\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  (diámetro externo  $\times$  longitud  $\times$  diámetro interno) con un porcentaje de masa activa del 20% en peso (relativo a la masa total del catalizador de cáscara), así como un catalizador de cáscara con masa activa bifásica de la estequiometría  $(\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x)(\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4)_{1,6}$ , y elaborado conforme a la DE-A 19736105 y un porcentaje de masa activa del 20% en peso aplicado sobre los portadores de  $7\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  citados anteriormente.

Los catalizadores recomendados anteriormente para la segunda etapa de la reacción resultan, sin embargo, también apropiados para las dos etapas de reacción, cuando se conserva todo y sólo se modifica la geometría del soporte a  $5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1,5\text{ mm}$  (diámetro externo  $\times$  longitud  $\times$  diámetro interno). No obstante, los óxidos multimetálicos citados se pueden emplear además también en forma de correspondientes anillos de catalizador macizo en la segunda etapa de la reacción.

Para la preparación del relleno de catalizador del lecho fijo 1, en el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear sólo los cuerpos moldeados de catalizador presentando la masa activa de óxido multimetálico correspondiente o también los cuerpos moldeados de catalizador presentando mezclas considerablemente homogéneas de masa activa de óxido multimetálico y cuerpos moldeados (cuerpos moldeados de dilución), de comportamiento esencialmente inerte respecto a la oxidación parcial catalizada heterogéneamente en fase gaseosa, no presentando ninguna masa activa de óxido multimetálico. Como materiales para estos cuerpos moldeados inertes entran, en principio, en consideración todos aquellos, que sirvan también como material portador para los catalizadores de cáscara apropiados conforme a la invención. Como tales materiales entran en consideración, por ejemplo, los óxidos de aluminio porosos o no porosos, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de zirconio, carburo de silicio, silicatos como los de magnesio o de aluminio o la esteatita ya citada (por ejemplo, esteatita C-220 del Fab. CeramTec).

La geometría de tales cuerpos moldeados de dilución inertes puede ser, en principio, cualquiera. Es decir, pueden ser, por ejemplo, esferas, polígonos, cilindros macizos o también anillos. Conforme a la invención, se seleccionan preferentemente como cuerpo inerte de dilución aquellos, cuya geometría corresponda a la de los cuerpos moldeados de catalizador a diluir con ellos (las afirmaciones formuladas anteriormente sirven así también para los cuerpos moldeados de catalizador presentando mezclas considerablemente homogéneas de la correspondiente masa activa de óxido multimetálico y cuerpos moldeados de dilución utilizables para la preparación del relleno de catalizador del lecho fijo 2).

Resulta favorable, conforme a la invención, que la composición química de la masa activa empleada no varíe a lo largo del relleno de catalizador del lecho fijo 1. Es decir, la masa activa empleada para un cuerpo moldeado de catalizador individual puede ser, sin embargo, una mezcla de diferentes óxidos multimetálicos conteniendo los elementos Mo, Fe y Bi, habiendo de emplearse entonces para todos los cuerpos moldeados de catalizador del relleno de catalizador del lecho fijo 1, sin embargo, la misma mezcla.

La actividad volumétricamente específica (es decir, normalizada en base a la unidad de volumen) puede reducirse en este caso, por ejemplo, de manera sencilla, diluyendo homogéneamente una cantidad de base de cuerpos moldeados de catalizador uniformemente elaborados con cuerpos moldeados de dilución. Cuanto mayor se seleccione la proporción de cuerpos moldeados de dilución, tanto menor será la masa activa contenida en un determinado volumen de la carga y/o la actividad del catalizador.

Una actividad volumétricamente específica creciente al menos una vez en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador del lecho fijo 1 puede ajustarse, por consiguiente, de manera sencilla para el procedimiento conforme a la invención, por ejemplo, comenzando la carga con una alta proporción de cuerpos moldeados inertes de dilución relativo a una clase de cuerpos moldeados de catalizador, y reduciendo entonces esta proporción de cuerpos moldeados de dilución en la dirección de flujo abruptamente, o bien de manera continua o al menos una vez o en múltiples ocasiones (por ejemplo, por etapas). Si se deja constante la proporción de cuerpos moldeados de dilución o no se co-empieza ningún cuerpo moldeados de dilución en absoluto en el relleno de catalizador

del lecho fijo 1, se obtiene entonces una actividad volumétricamente específica constante en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción a lo largo del relleno de catalizador del lecho fijo 1. Sin embargo, también es posible un aumento de la actividad volumétricamente específica, elevando el espesor de la capa de masa activa aplicada sobre el soporte para una geometría estable y tipo de masa activa de un cuerpo moldeado de catalizador de cáscara o aumentando la proporción de cuerpos moldeados de catalizador con mayor porcentaje en peso de masa activa en una mezcla de catalizadores de cáscara con la misma geometría aunque con diferente porcentaje en peso de la masa activa. Alternativamente, también se pueden diluir las propias masas activas, incorporando, por ejemplo, materiales diluyentes inertes como el dióxido de silicio altamente calcinado a la mezcla seca de compuestos iniciales a calcinar durante la elaboración de las masas activas. Las diferentes cantidades adicionales de material diluyente conducen automáticamente a diversas actividades. Cuanto más material diluyente se añada, tanto menor será la actividad resultante. Se puede obtener también un efecto análogo, por ejemplo, modificando de manera correspondiente la razón de la mezcla en las mezclas de catalizadores macizos y de catalizadores de cáscara (para una masa activa idéntica). Evidentemente, las variantes descritas pueden emplearse también combinadas.

Naturalmente se pueden emplear, sin embargo, también mezclas de catalizadores con composición químicamente diferente de las masas activas y diferente actividad como consecuencia de esta diferente composición, para el relleno de catalizador del lecho fijo 1. Estas mezclas se pueden diluir de nuevo con cuerpos de dilución inertes.

En condiciones normales, en el procedimiento conforme a la invención, no se reduce la actividad volumétricamente específica una vez en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción ni dentro del relleno de catalizador del lecho fijo 1 ni dentro del relleno de catalizador del lecho fijo 2.

Primero y/o a continuación del relleno de catalizador del lecho fijo 1 puede haber cargas compuestas exclusivamente por material inerte (por ejemplo, sólo cuerpos moldeados de dilución) (en este documento no se añaden conceptualmente al relleno de catalizador del lecho fijo 1, ya que no contienen ningún cuerpo moldeado, que presente masa activa de óxido multimetálico). Los cuerpos moldeados de dilución empleados para la carga inerte pueden presentar además la misma geometría que los cuerpos moldeados de catalizador empleados en el relleno de catalizador del lecho fijo 1. La geometría de los cuerpos moldeados de dilución empleados para la carga inerte puede ser, sin embargo, también diferente de la geometría citada anteriormente de los cuerpos moldeados de catalizador (por ejemplo, en forma de esferas en vez de en forma de anillos).

Los cuerpos moldeados empleados para una carga inerte de este tipo presentan con frecuencia la geometría anular 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) o la geometría esférica con el diámetro  $d = 4-5$  mm.

En el procedimiento conforme a la invención, el relleno de catalizador del lecho fijo 1 en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción se estructura preferentemente, conforme a la invención, como sigue.

Primero se aplica sobre una longitud del 10 al 60%, preferentemente del 10 al 50%, de manera especialmente preferente del 20 al 40% y de manera muy especialmente preferente del 25 al 35% (es decir, por ejemplo, sobre una longitud de 0,70 a 1,50 m, preferentemente de 0,90 a 1,20 m), en cada caso, de la longitud total del relleno de catalizador del lecho fijo 1, una mezcla homogénea de cuerpos moldeados de catalizador y cuerpos moldeados de dilución (presentando ambos de manera esencialmente preferente la misma geometría), ascendiendo el porcentaje en peso de los cuerpos moldeados de dilución (las densidades máscas de los cuerpos moldeados de catalizador y de los cuerpos moldeados de dilución se diferencian generalmente sólo ligeramente) normalmente a del 5 al 40% en peso, ó del 10 al 40% en peso, ó del 20 al 40% en peso, ó del 25 al 35% en peso. A continuación de esta primera zona del relleno de catalizador del lecho fijo 1 hay entonces, conforme a la invención, favorablemente hasta el extremo de la longitud del relleno de catalizador del lecho fijo 1 (es decir, por ejemplo, sobre una longitud de 2,00 a 3,00 m, preferentemente de 2,50 a 3,00 m) o bien una carga de cuerpos moldeados de catalizador diluida sólo en menor medida (que en la primera zona), o, de manera muy especialmente preferente, una única carga (no diluida) de los mismos cuerpos moldeados de catalizador, empleados también en la primera zona. Lo citado anteriormente se aplica particularmente, cuando en el relleno de catalizador del lecho fijo 1 se emplean anillos de catalizador macizo o anillos de catalizador de cáscara (particularmente aquellos denominados preferentes en este documento) como cuerpos moldeados de catalizador. En el contexto de la estructuración citada anteriormente, tanto los cuerpos moldeados de catalizador como también los cuerpos moldeados de dilución presentan con ventaja, en el procedimiento conforme a la invención, esencialmente la geometría anular 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno).

La actividad volumétricamente específica del relleno de catalizador del lecho fijo 2 puede modificarse también de manera correspondiente a como puede modificarse la actividad volumétricamente específica del relleno de catalizador del lecho fijo 1. Además, primero y/o a continuación del verdadero relleno de catalizador del lecho fijo 2 puede haber de nuevo una carga inerte apropiada. Sin embargo, en el procedimiento conforme a la invención se descarta una constancia de la actividad volumétricamente específica dentro del relleno de catalizador del lecho fijo 2 (tal y como es posible dentro del relleno de catalizador del lecho fijo 1 conforme a la invención).

En el procedimiento conforme a la invención, el relleno de catalizador del lecho fijo 2 se estructura preferentemente, en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción, conforme a la invención, como sigue.

## ES 2 300 753 T3

Primero se aplica sobre una longitud del 10 al 60%, preferentemente del 10 al 50%, de manera especialmente preferente del 20 al 40% y de manera muy especialmente preferente del 25 al 35% (es decir, por ejemplo, sobre una longitud de 0,70 a 1,50 m, preferentemente de 0,90 a 1,20 m), en cada caso, de la longitud total del relleno de catalizador del lecho fijo 1, una mezcla homogénea de cuerpos moldeados de catalizador y cuerpos moldeados de dilución (presentando ambos de manera esencialmente preferente la misma geometría), ascendiendo el porcentaje en peso de los cuerpos moldeados de dilución (las densidades máxicas de los cuerpos moldeados de catalizador y de los cuerpos moldeados de dilución se diferencian generalmente sólo ligeramente) normalmente a del 10 al 50% en peso, preferentemente del 20 al 45% en peso y de manera especialmente preferente del 25 al 35% en peso. A continuación de esta primera zona del relleno de catalizador del lecho fijo 2 hay entonces, conforme a la invención, favorablemente hasta el extremo de la longitud del relleno de catalizador del lecho fijo 2 (es decir, por ejemplo, sobre una longitud de 2,00 a 3,00 m, preferentemente de 2,50 a 3,00 m) o bien una carga de cuerpos moldeados de catalizador diluida sólo en menor medida (que en la primera zona), o, de manera muy especialmente preferente, una única carga de los mismos cuerpos moldeados de catalizador, empleados también en la primera zona.

Lo citado anteriormente se aplica particularmente, cuando en el relleno de catalizador del lecho fijo 2 se emplean anillos de catalizador de cáscara o esferas de catalizador de cáscara (particularmente aquellos denominados preferentes en este documento) como cuerpos moldeados de catalizador. En el contexto de la estructuración citada anteriormente, tanto los cuerpos moldeados de catalizador y/o sus anillos de soporte, como también los cuerpos moldeados de dilución presentan con ventaja, en el procedimiento conforme a la invención, esencialmente la geometría anular 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno).

Lo citado anteriormente se aplica también, cuando, en vez de cuerpos inertes de dilución, se emplean cuerpos moldeados de catalizador de cáscara, cuyo porcentaje de masa activa se encuentra en torno a de 2 a 15 puntos % en peso por debajo del porcentaje de masa activa de los cuerpos moldeados de catalizador de cáscara en el extremo del relleno de catalizador del lecho fijo 2.

La ejecución de la primera etapa de la reacción del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo de manera tecnológicamente apropiada en un reactor tubular de dos zonas, tal y como se describe, por ejemplo, en las DE-A's 19910508, 19948523, 19910506 y 19948241. La DE-C 2830765 muestra una variante preferente de un reactor tubular de dos zonas aplicable conforme a la invención. Sin embargo, también los reactores tubulares de dos zonas mostrados en la DE-C 2513405, en la US-A 3147084, en la DE-A 2201528, en la EP-A 383224 y en la DE-A 2903218 resultan apropiados para una ejecución de la primera etapa de la reacción del procedimiento conforme a la invención.

Es decir, el relleno de catalizador del lecho fijo 1 a emplear conforme a la invención (eventualmente con carga inerte dispuesta anterior y/o posteriormente) se encuentra del modo más simple en los tubos metálicos de un reactor tubular y alrededor de los tubos metálicos se conducen dos medios de temperado esencialmente separados unos de otros espacialmente, generalmente fusiones de sales. La sección de tubo, a lo largo de la cual se extiende el respectivo baño de sal, representa, conforme a la invención, una zona de reacción. Es decir, por ejemplo, un baño de sal A circula del modo más simple alrededor de aquella sección de los tubos (la zona de reacción A), en la que se efectúa la reacción oxidativa del propeno (en un paso sencillo) hasta la obtención de una conversión en el rango del 40 al 80% molar y un baño de sal B circula alrededor de la sección de los tubos (la zona de reacción B), en la que se efectúa la reacción oxidativa de combinación del propeno (en un paso sencillo) hasta la obtención de un valor de la conversión de al menos el 90% molar (cuando sea necesario, se pueden añadir a las zonas de reacción A, B a emplear conforme a la invención otras zonas de reacción, que se mantienen a temperaturas individuales).

De manera tecnológicamente apropiada, la primera etapa de la reacción del procedimiento conforme a la invención no comprende ninguna zona adicional de reacción. Es decir, el baño de sal B circula apropiadamente alrededor de la sección de los tubos, en la que tiene lugar la reacción oxidativa de combinación del propeno (en un paso sencillo) hasta un valor de la conversión  $\geq 90\%$  molar, ó  $\geq 92\%$  molar ó  $\geq 94\%$  molar o más.

El comienzo de la zona de reacción B se encuentra convencionalmente detrás del punto caliente máximo de la zona de reacción A.

Los dos baños de sales A, B se pueden conducir, conforme a la invención, respecto a la dirección de circulación de la mezcla gaseosa de reacción que circula a través de los tubos de reacción, en corrientes paralelas o en contracorriente a través del espacio que rodea a los tubos de reacción. Conforme a la invención también puede emplearse claramente una corriente paralela en la zona de reacción A y una corriente opuesta en la zona de reacción B (o viceversa).

En todos los casos citados anteriormente, dentro de la respectiva zona de reacción de la corriente en paralelo de la fusión de sales consecutiva, respecto a los tubos de reacción, se puede superponer aún claramente una corriente transversal, de forma que la zona individual de reacción corresponda a un reactor tubular como el descrito en la EP-A 700714 o en la EP-A 700893 y se obtenga en conjunto en la sección longitudinal mediante el haz de tubos de contacto un desarrollo del flujo del medio de intercambio de calor en forma de meandro.

En el procedimiento conforme a la invención, la mezcla inicial de gas de reacción 1 del relleno de catalizador del lecho fijo 1 se alimenta convenientemente precalentada a la temperatura de reacción.

## ES 2 300 753 T3

En los reactores tubulares de dos zonas, los tubos de contacto se fabrican convencionalmente de acero ferrítico y presentan típicamente un espesor de pared de 1 a 3 mm. Su diámetro interno asciende generalmente a de 20 a 30 mm, con frecuencia de 21 a 26 mm. Su longitud asciende apropiadamente a de 2 a 4 m, preferentemente de 2,5 a 3,5 m. En cada zona de temperatura, el relleno de catalizador del lecho fijo 1 ocupa al menos un 60% y/o al menos un 75%, o al menos el 90% de la longitud de la zona. La, si fuera necesario, longitud residual restante es ocupada, si fuera necesario, por una carga inerte. De manera tecnológicamente apropiada, el número de tubos de contacto alojados en el contenedor del haz de tubos asciende a al menos 5000, preferentemente a al menos 10000. Con frecuencia, el número de tubos de contacto alojados en el recipiente de reacción asciende a de 15000 a 30000. Los reactores tubulares con un número de tubos de contacto situado por encima de 40000 constituyen más bien la excepción. Dentro del contenedor, los tubos de contacto se disponen distribuidos homogéneamente en condiciones normales (preferentemente 6 tubos adyacentes equidistantes por tubo de contacto), seleccionándose la distribución apropiadamente, de forma que la distancia de los ejes internos centrales de los tubos de contacto más cercanos unos respecto de otros (la llamada división de los tubos de contacto) sea de 35 a 45 mm. (comp., por ejemplo, la EP-B 468290).

Como medios de intercambio de calor resultan también particularmente apropiados para el modo de operación en dos zonas los medios fluidos de temperado. Resulta especialmente favorable el empleo de fusiones de sales como nitrato potásico, nitrito potásico, nitrito sódico y/o nitrato sódico, o metales de bajo punto de fusión como sodio, mercurio así como las aleaciones de diferentes metales.

Generalmente, en todas las constelaciones citadas anteriormente de la guía de la corriente en los reactores tubulares de dos zonas, la velocidad de fluencia dentro de los dos circuitos de medios intercambiadores de calor necesarios se selecciona, de forma que la temperatura del medio de intercambio de calor aumente unos de 0 a 15°C desde la posición de entrada en la zona de reacción hasta la posición de salida de la zona de reacción (condicionada por la exotermia de la reacción). Es decir, el  $\Delta T$  citado anteriormente puede valer, conforme a la invención, de 1 a 10°C, ó de 2 a 8°C ó de 3 a 6°C.

La temperatura de entrada del medio de intercambio de calor en la zona de reacción A se encuentra, conforme a la invención, normalmente en el rango de 290 a 380°C, preferentemente en el rango de 305 a 365°C y de manera especialmente preferente en el rango de 310 a 340°C y/o a 330°C. La temperatura de entrada del medio de intercambio de calor en la zona de reacción B se encuentra, conforme a la invención, normalmente asimismo en el rango de 290 a 380°C, aunque, al mismo tiempo, normalmente de  $\geq 0^\circ\text{C}$  a  $\leq 20^\circ\text{C}$  y/o  $\leq 10^\circ\text{C}$ , y/o  $\geq 0^\circ\text{C}$  y  $\leq 5^\circ\text{C}$ , o con frecuencia  $\geq 0^\circ\text{C}$  y  $\leq 3^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de entrada del medio de intercambio de calor entrante en la zona de reacción A.

En este punto hay que señalar también, que para una ejecución de la etapa de reacción 1 del procedimiento conforme a la invención puede emplearse particularmente también el tipo de reactor tubular en dos zonas descrito en la DE-AS 2201528, que incluye la posibilidad de descargar una cantidad parcial de los medios de intercambio de calor más calientes de la zona de reacción B a la zona de reacción A, para originar, si fuera necesario, un calentamiento de una mezcla inicial fría de gas de reacción o de un gas circulante frío. Además, la característica del haz de tubos puede configurarse dentro de una zona individual de reacción, tal y como se describe en la EP-A 382098.

Se ha mostrado apropiado, conforme a la invención, enfriar la mezcla gaseosa de productos saliente de la primera etapa de la reacción antes de la entrada a la segunda etapa de la reacción de manera directa y/o indirecta, para así suprimir una postcombustión total de partes de la acroleína formada en la primera etapa de la reacción. A tal efecto se acopla convencionalmente entre las dos etapas de reacción un refrigerador posterior. Este puede ser, en el caso más simple, un intercambiador de calor tubular indirecto. La mezcla gaseosa de productos se conduce además generalmente a través de los tubos y alrededor de los tubos se conduce un medio intercambiador de calor, cuyo tipo puede corresponder a los medios de intercambio de calor recomendados para los reactores tubulares. El interior del tubo se rellena ventajosamente con cuerpos inertes de relleno (por ejemplo, espirales de acero fino, anillos de esteatita, esferas de esteatita, etc.). Estos potencian el intercambio de calor y absorben, si fuera necesario, el trióxido de molibdeno sublimante del relleno de catalizador del lecho fijo de la primera etapa de la reacción antes de una entrada del mismo a la segunda etapa de la reacción. Resulta ventajoso, que el refrigerador posterior esté fabricado de acero inoxidable recubierto con pintura de silicato de zinc.

La conversión, referida al paso sencillo, del propeno, en el procedimiento conforme a la invención, vale generalmente en la primera etapa de la reacción  $\geq 92\%$  molar ó  $\geq 94\%$  molar. La selectividad de la formación de acroleína así como de la formación de productos secundarios del ácido acrílico resultante en la primera etapa de la reacción en el paso simple es además conjuntamente, conforme a la invención, regularmente  $\geq 92\%$  molar ó  $\geq 94\%$  molar, con frecuencia  $\geq 95\%$  molar ó  $\geq 96\%$  molar y/o  $\geq 97\%$  molar.

Como fuente para el oxígeno molecular necesario en la primera etapa de la reacción entran en consideración tanto el aire, como también el aire enriquecido en nitrógeno molecular (por ejemplo,  $\geq 90\%$  en volumen de  $\text{O}_2$ ,  $\leq 10\%$  en volumen de  $\text{N}_2$ ).

La mezcla gaseosa de productos de la primera etapa de la reacción se enfría de manera tecnológicamente apropiada en el refrigerador posterior ya citado a una temperatura de 210 a 290°C, con frecuencia de 230 a 280°C ó de 250 a 270°C. El enfriamiento de la mezcla gaseosa de productos de la primera etapa de la reacción puede verificarse además absolutamente a temperaturas inferiores a la temperatura de la segunda etapa de la reacción. El postenfriamiento descrito no es, sin embargo, de ningún modo obligatorio y puede suprimirse en toda regla, particularmente cuando el

## ES 2 300 753 T3

trayecto de la mezcla gaseosa de productos desde la primera etapa de la reacción a la segunda etapa de la reacción se mantiene corto. El procedimiento conforme a la invención se verifica además convencionalmente, de forma que se cubra la demanda de oxígeno en la segunda etapa de la reacción no ya mediante un contenido en oxígeno correspondientemente alto de la mezcla inicial de gas de reacción 1, sino que se añade el oxígeno necesario en la zona entre la primera y la segunda etapa de la reacción ("adición de gas secundario"). Esto puede realizarse antes, durante, después y/o para el postenfriamiento. Como fuente para el oxígeno molecular necesario en la segunda etapa de la reacción entran en consideración tanto el oxígeno puro como también las mezclas de oxígeno y gas inerte, por ejemplo, aire o aire enriquecido en nitrógeno molecular (por ejemplo,  $\geq 90\%$  en volumen de  $O_2$ ,  $\leq 10\%$  en volumen de  $N_2$ ). La adición de la fuente de oxígeno se lleva a cabo regularmente en forma comprimida a la presión de la reacción. Evidentemente, en el procedimiento conforme a la invención, la demanda de oxígeno en la segunda etapa de la reacción puede cubrirse ya mediante una demanda correspondientemente alta de oxígeno en la primera etapa de la reacción. Naturalmente, cuando sea necesario, puede añadirse como gas secundario también un gas inerte de dilución.

Como la ejecución de la primera etapa de la reacción, también la ejecución de la segunda etapa de la reacción del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo de manera tecnológicamente apropiada en un reactor tubular de dos zonas, como el ya descrito para la primera etapa de la reacción. Las ejecuciones en lo que al reactor tubular de dos zonas para la primera etapa de la reacción se refiere se aplican, en consecuencia, también para el reactor tubular de dos zonas para la segunda etapa de la reacción.

Es decir, el relleno de catalizador del lecho fijo 2 a emplear conforme a la invención (si fuera necesario, incluyendo la carga inerte) se encuentra de manera sencilla en los tubos metálicos de un reactor tubular y alrededor de los tubos metálicos se conducen dos medios de temperado esencialmente separados unos de otros espacialmente, generalmente fusiones de sales. La sección de tubo, a lo largo de la cual se extiende el respectivo baño de sal, representa, conforme a la invención, una zona de reacción.

Es decir, por ejemplo, un baño de sal C circula maneras simple alrededor de aquellas secciones de los tubos (la zona de reacción C), en la que tiene lugar la reacción oxidativa de la acroleína (en un paso sencillo) hasta la obtención de un valor de la conversión en el rango del 45 al 85% molar (preferentemente del 50 al 85% molar, de manera especialmente preferente del 60 al 85% molar) y un baño de sal D circula alrededor de la sección de los tubos (la zona de reacción D), en la que tiene lugar la reacción oxidativa de combinación de la acroleína (en un paso sencillo) hasta la obtención de un valor de la conversión de al menos el 90% molar (cuando sea necesario, se pueden añadir a las zonas de reacción C, D a emplear conforme a la invención otras zonas de reacción, que se mantienen a temperaturas individuales).

De manera tecnológicamente apropiada, la etapa 2 de la reacción del procedimiento conforme a la invención no comprende ninguna zona adicional de reacción. Es decir, el baño de sal D circula apropiadamente alrededor de la sección de los tubos, en la que tiene lugar la reacción oxidativa de combinación de la acroleína (en un paso sencillo) hasta un valor de la conversión  $\geq 92\%$  molar, ó  $\geq 94\%$  ó  $\geq 96\%$  molar o más.

El comienzo de la zona de reacción D se encuentra convencionalmente detrás del punto caliente máximo de la zona de reacción C.

Los dos baños de sales C, D se pueden conducir, conforme a la invención, respecto a la dirección de circulación de la mezcla gaseosa de reacción que circula a través de los tubos de reacción, en corrientes paralelas o en contracorriente a través del espacio que rodea a los tubos de reacción. Conforme a la invención también puede emplearse claramente una corriente paralela en la zona de reacción C y una corriente opuesta en la zona de reacción D (o viceversa).

En todos los casos citados anteriormente, dentro de la respectiva zona de reacción de la corriente en paralelo de la fusión de sales consecutiva, respecto a los tubos de reacción, se puede superponer aún claramente una corriente transversal, de forma que la zona individual de reacción corresponda a un reactor tubular como el descrito en la EP-A 700714 o en la EP-A 700893 y se obtenga en conjunto en la sección longitudinal mediante el haz de tubos de contacto un desarrollo del flujo del medio de intercambio de calor en forma de meandro.

En los reactores tubulares de dos zonas, los tubos de contacto se fabrican convencionalmente de acero ferrítico y presentan típicamente un espesor de pared de 1 a 3 mm. Su diámetro interno asciende generalmente a de 20 a 30 mm, con frecuencia de 22 a 26 mm. Su longitud asciende apropiadamente a de 3 a 4 m, preferentemente 3,5 m. En cada zona de temperatura, el relleno de catalizador del lecho fijo 2 ocupa al menos un 60% y/o al menos un 75%, o al menos el 90% de la longitud de la zona. La, si fuera necesario, longitud residual restante es ocupada, si fuera necesario, por una carga inerte. De manera tecnológicamente apropiada, el número de tubos de contacto alojados en el contenedor del haz de tubos asciende a al menos 5000, preferentemente a al menos 10000. Con frecuencia, el número de tubos de contacto alojados en el recipiente de reacción asciende a de 15000 a 30000. Los reactores tubulares con un número de tubos de contacto situado por encima de 40000 constituyen más bien la excepción. Dentro del contenedor, los tubos de contacto se disponen distribuidos homogéneamente en condiciones normales (preferentemente 6 tubos adyacentes equidistantes por tubo de contacto), seleccionándose la distribución apropiadamente, de forma que la distancia de los ejes internos centrales de los tubos de contacto más cercanos unos respecto de otros (la llamada división de los tubos de contacto) sea de 35 a 45 mm. (comp., por ejemplo, la EP-B 468290).

Como medios de intercambio de calor resultan también particularmente apropiados los medios fluidos de temperado. Resulta especialmente favorable el empleo de fusiones de sales como nitrato potásico, nitrito potásico, nitrito

## ES 2 300 753 T3

sódico y/o nitrato sódico, o metales de bajo punto de fusión como sodio, mercurio, así como las aleaciones de diferentes metales.

Generalmente, en todas las constelaciones citadas anteriormente de la guía de la corriente en los reactores tubulares de dos zonas, la velocidad de fluencia dentro de los dos circuitos de medios intercambiadores de calor necesarios se selecciona, de forma que la temperatura del medio de intercambio de calor aumente unos de 0 a 15°C desde la posición de entrada en la zona de reacción hasta la posición de salida de la zona de reacción (condicionada por la exotermia de la reacción). Es decir, el  $\Delta T$  citado anteriormente puede valer, conforme a la invención, de 1 a 10°C, ó de 2 a 8°C ó de 3 a 6°C.

La temperatura de entrada del medio de intercambio de calor en la zona de reacción C se encuentra, conforme a la invención, normalmente en el rango de 230 a 320°C, preferentemente en el rango de 250 a 300°C y de manera especialmente preferente en el rango de 260 a 280°C. La temperatura de entrada del medio de intercambio de calor en la zona de reacción D se encuentra, conforme a la invención, normalmente asimismo en el rango de 230 a 280°C, aunque, al mismo tiempo, normalmente de  $\geq 0^\circ\text{C}$  a  $\leq 20^\circ\text{C}$  y/o  $\leq 10^\circ\text{C}$ , y/o  $\geq 0^\circ\text{C}$  y  $\leq 5^\circ\text{C}$ , o con frecuencia  $\geq 0^\circ\text{C}$  y  $\leq 3^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de entrada del medio de intercambio de calor entrante en la zona de reacción C.

En este punto hay que señalar también, que para una ejecución de la segunda etapa de reacción del procedimiento conforme a la invención puede emplearse particularmente también el tipo de reactor tubular en dos zonas descrito en la DE-AS 2201528, que incluye la posibilidad de descargar una cantidad parcial de los medios de intercambio de calor más calientes de la zona de reacción D a la zona de reacción C, para originar, si fuera necesario, un calentamiento de una mezcla inicial fría de gas de reacción o de un gas circulante frío. Además, la característica del haz de tubos puede configurarse dentro de una zona individual de reacción, tal y como se describe en la EP-A 382098.

Evidentemente para la ejecución del procedimiento conforme a la invención se pueden fusionar dos reactores tubulares de dos zonas en un reactor tubular de cuatro zonas, tal y como se describe en la WO 01/36364. En estos casos hay normalmente una carga inerte entre el relleno de catalizador del lecho fijo 1 y el relleno de catalizador del lecho fijo 2. Por supuesto, también puede prescindirse de una carga inerte intermedia de este tipo. La longitud de los tubos de reacción corresponde en caso de fusión muchas veces a la suma de las longitudes de los reactores tubulares no fusionados.

La proporción de propeno en la mezcla inicial de gas de reacción 1 puede encontrarse, en el procedimiento conforme a la invención, por ejemplo, en valores del 4 al 15%, con frecuencia del 5 al 12% y/o del 5 al 8% en volumen (en cada caso, relativo al volumen total).

El procedimiento conforme a la invención se efectúa con frecuencia a una razón volumétrica propeno : oxígeno : gases indiferentes (incluido el vapor de agua) en la mezcla inicial de gas de reacción 1 de 1 : (1,0 a 3,0): (5 a 25), preferentemente 1 : (1,7 a 2,3) : (10 a 15). El gas indiferente (inerte) consiste generalmente, hasta un al menos el 20% de su volumen, en nitrógeno molecular. Sin embargo, también puede consistir hasta  $\geq 30\%$ , o hasta  $\geq 40\%$ , o hasta  $\geq 50\%$ , o hasta  $\geq 60\%$ , o hasta  $\geq 70\%$ , o hasta  $\geq 80\%$ , o hasta  $\geq 90\%$ , o hasta  $\geq 95\%$  en volumen en nitrógeno molecular (generalmente deberían ser en este documento gases inertes de dilución aquellos, que se transforman en un único paso a través de la respectiva etapa de la reacción en menos del 5%, preferentemente en menos del 2%; estos son, además de nitrógeno molecular, por ejemplo, gases como propano, etano, metano, pentano, butano,  $\text{CO}_2$ , CO, vapor de agua y/o gases nobles). El gas inerte de dilución en el procedimiento conforme a la invención puede consistir también naturalmente en hasta el 50% molar, y/o hasta el 75% molar y más de propano. También el gas circulante puede ser componente del gas de dilución, tal y como queda tras la separación del ácido acrílico de la mezcla gaseosa de productos.

Los intervalos de composición citados anteriormente se aplican tanto en los casos de suministro de gas secundario como también en casos en los que no se alimenta ningún gas secundario.

Son también mezclas iniciales de gas de reacción 1 favorables conforme a la invención, por ejemplo, aquellas compuestas por

del 6 al 15 (preferentemente del 7 al 11) % en volumen de propeno,

del 4 al 20 (preferentemente del 6 al 12) % en volumen de agua,

de  $\geq 0$  al 10 (preferentemente de  $\geq 0$  al 5) % en volumen de componentes diferentes del propeno, agua, oxígeno y nitrógeno,

tanto oxígeno molecular, que la razón molar de oxígeno molecular contenido a propeno contenido asciende a entre 1,5 y 2,5 (preferentemente de 1,6 a 2,2), y como cantidad residual hasta el 100% en volumen de la cantidad total de nitrógeno molecular, tal y como recomienda la DE-A 10302715.

La proporción de acroleína en la mezcla inicial de gas de reacción 2 puede encontrarse, conforme a la invención, por ejemplo, en valores del 3 al 15%, con frecuencia del 4 al 10% y/o del 5 al 8% en volumen (en cada caso, relativo al volumen total).

## ES 2 300 753 T3

El procedimiento conforme a la invención se efectúa con frecuencia con una razón volumétrica (IN) acroleína : oxígeno : vapor de agua : gas inerte presente en la mezcla inicial de gas de reacción 2 de 1 : (1 a 3) : (0 a 20) : (3 a 30), preferentemente de 1 : (1 a 3) : (0,5 a 10) : (7 a 10).

- 5 Sin embargo, el procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo evidentemente también con una razón volumétrica (IN) acroleína : oxígeno : vapor de agua : otro presente en la mezcla inicial de gas de reacción 2 de 1 : (0,9 a 1,3) : (2,5 a 3,5) : (10 a 12).

- 10 En este punto ha de anotarse, que las masas de óxido multimetálico de la DE-A 10261186 resultan también favorables como masas activas tanto para el relleno de catalizador del lecho fijo 1 como también para el relleno de catalizador del lecho 2.

- 15 Las ordenaciones favorables conforme a la invención de un reactor tubular de dos zonas para la primera etapa de la reacción se pueden constituir como sigue (la configuración detallada constructiva puede realizarse como en los registros de modelos de utilidad 202 19 277.6, 2002 19 278.4 y 202 19 279.2 y/o en los registros PCT PCT/EP02/14187, PCT/EP02/14188 o PCT/EP02/14189):

Tubos de Contacto:

- 20 Material de los tubos de contacto: acero ferrítico;
- Dimensiones de los tubos de contacto: por ejemplo, 3500 mm longitud;
- por ejemplo, 30 mm diámetro externo;
- 25 por ejemplo, 2 mm espesor de pared;

- 30 Número de tubos de contacto en el haz de tubos: por ejemplo, 30000, ó 28000, ó 32000, ó 34000; adicionalmente hasta 10 tubos térmicos (tal y como se describen en la EP-A 873 783 y EP-A 12 70 065), que se alimentan como los tubos de contacto (helicoidalmente rotatorio desde completamente fuera hacia dentro), por ejemplo, de la misma longitud y espesor de pared, pero con un diámetro externo de, por ejemplo, 33,4 mm y una cubierta térmica centrada de, por ejemplo, 8 mm de diámetro externo y, por ejemplo, 1 mm de espesor de pared; reactor (material como los tubos de contacto):

- 35 Contenedor cilíndrico de un diámetro interno de 6000-8000 mm;

Cubiertas de reactor chapadas con acero fino del tipo 1,4541; espesor del chapado: algunos mm;

- Haz de tubos dispuesto anularmente, por ejemplo, con un espacio central libre;
- 40 diámetro del espacio central libre: por ejemplo, 1000-2500 mm (por ejemplo, 1200 mm, o 1400 mm, o 1600 mm, o 1800 mm, o 2000 mm, o 2200 mm, o 2400 mm);

- 45 Distribución de tubos de contacto normalmente homogénea en el haz de tubos (6 tubos adyacentes equidistantes por tubo de contacto), ordenación en triángulo equilátero, división de tubos de contacto (distancia de los ejes internos centrales de los tubos de contacto más cercanos unos respecto de otros); 35 - 45 mm, por ejemplo, 36 mm, ó 38 mm, ó 40 mm, ó 42 mm, ó 44 mm; los tubos de contacto se fijan de manera estanca con sus extremos en las bases de los tubos de contacto (base superior y base inferior, por ejemplo, con un espesor de 100 - 200 mm) y desembocan por el extremo superior en una cubierta conectada con el contenedor, que presenta una admisión para la mezcla inicial de gas de reacción; una placa separadora situada, por ejemplo, a la mitad de la longitud del tubo de contacto, de un espesor de 20-100 mm, divide el espacio del reactor simétricamente en dos zonas de reacción (zonas de temperatura) A (zona superior) y B (zona inferior); cada zona de reacción está dividida por un disco de inversión en 2 secciones longitudinales equidistantes;

- 55 El disco de inversión tiene preferentemente geometría anular; los tubos de contacto se fijan ventajosamente a la placa separadora de manera estanca; no se fijan estancamente a los discos de inversión, de forma que la velocidad de flujo transversal de la fusión de sales sea lo más constante posible dentro de una zona;

- 60 Cada zona es abastecida por su propia bomba de sal con fusión de sales como fluido de transferencia de calor; el suministro de la fusión de sales se encuentra, por ejemplo, por debajo del disco de inversión y la descarga, por ejemplo, por encima del disco de inversión;

- De ambos circuitos de fusión de sales se extrae, por ejemplo, una corriente parcial y se enfría, por ejemplo, en un común o dos independientes indirectos intercambiadores de calor (generación de vapor);

- 65 En el primer caso se divide la corriente de fusión de sales enfriada, se combina con la respectiva corriente residual y es comprimida en el reactor por la respectiva bomba en el canal anular correspondiente, que distribuye la fusión de sales a lo largo del perímetro del contenedor;

## ES 2 300 753 T3

La fusión de sales llega a través de la ventana situada en la envoltura del reactor al haz de tubos; la afluencia se lleva a cabo por ejemplo, en dirección radial al haz de tubos;

La fusión de sales fluye en cada zona de la pauta de la placa de inversión, sucediéndose, por ejemplo, en la serie

- desde fuera hacia dentro,

- de dentro hacia fuera,

alrededor de los tubos de contacto;

A través de la ventana situada alrededor del perímetro del contenedor se acumula la fusión de sales en cada extremo de zona en un canal anular dispuesto alrededor de la envoltura del reactor, para ser bombeada en el circuito incluyendo el enfriamiento de la corriente parcial;

A lo largo de cada zona de reacción, la fusión de sales se conduce desde abajo hacia arriba;

La mezcla gaseosa de reacción abandona el reactor de la primera etapa con una temperatura pocos grados más alta que la temperatura de entrada del baño de sales del primer reactor. La mezcla de reacción se enfría convenientemente, para el tratamiento ulterior, en un refrigerador posterior independiente, situado aguas abajo del reactor de la 1ª etapa 1, a entre 220°C y 280°C, preferentemente de 240°C a 260°C.

El refrigerador posterior se embrida generalmente por debajo de la base inferior del tubo y consiste normalmente en tubos con acero ferrítico. En los tubos del refrigerador posterior se introducen ventajosamente espirales de chapa de acero fino, que pueden estar parcial o totalmente arrolladas, para la mejora de la transferencia de calor.

### *Fusión de Sales*

Como fusión de sales puede emplearse una mezcla del 53% en peso de nitrato potásico, 40% en peso de nitrito sódico y 7% en peso de nitrato sódico; ambas zonas de reacción y el refrigerador posterior utilizan ventajosamente una fusión de sales de la misma composición; la cantidad de sal recirculada en las zonas de reacción puede alcanzar aprox. 10000 m<sup>3</sup>/h por zona.

### *Guía de la Corriente*

La mezcla inicial de gas de reacción 1 fluye apropiadamente desde arriba hacia abajo a través del reactor de la primera etapa, mientras que las fusiones de sales diferentemente temperadas de las zonas individuales se impulsan apropiadamente desde abajo hacia arriba;

Alimentación de los tubos de contacto y tubos térmicos (de arriba hacia abajo) por ejemplo:

Sección 1: anillos de esteatita de 50 cm de longitud de geometría 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga previa.

Sección 2: alimentación de catalizador de 140 cm de longitud con una mezcla homogénea del 30% en peso de anillos de esteatita de geometría 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 70% en peso de catalizador macizo de la Sección 3.

Sección 3: alimentación de catalizador de 160 cm de longitud con catalizador macizo anular (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) conforme al Ejemplo 1 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0,5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$ ).

Las ordenaciones favorables conforme a la invención de un reactor tubular de dos zonas para la segunda etapa de la reacción pueden estar constituidas como sigue:

Todo como en el reactor tubular de dos zonas para la primera etapa de la reacción. El espesor de las bases superior e inferior de los tubos de contacto asciende, sin embargo, con frecuencia a 100 - 200 mm, por ejemplo, 110 mm, ó 130 mm, ó 150 mm, ó 170 mm, ó 190 mm.

Se suprime el refrigerador posterior; en su lugar, los tubos de contacto desembocan con sus aberturas inferiores en una cubierta unida por el extremo inferior al contenedor con descarga para la mezcla gaseosa de productos; la zona superior de reacción es la zona C y la zona inferior de reacción es la zona de reacción D. Entre la descarga "refrigerador posterior" y la entrada "reactor para la segunda etapa de la reacción" existe apropiadamente una posibilidad de suministro para aire comprimido.

## ES 2 300 753 T3

La alimentación de los tubos de contacto y tubos térmicos (de arriba hacia abajo) puede ser, por ejemplo, como sigue:

- 5      Sección 1:      anillos de esteatita de 20 cm de longitud de geometría 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga previa.
- 10      Sección 2:      alimentación de catalizador de 90 cm de longitud con una mezcla homogénea del 30% en peso de anillos de esteatita de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 70% en peso de catalizador de cáscara de la Sección 4.
- 15      Sección 3:      alimentación de catalizador de 50 cm de longitud con una mezcla homogénea del 20% en peso de anillos de esteatita de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 80% en peso de catalizador de cáscara de la Sección 4.
- 20      Sección 4:      alimentación de catalizador de 190 cm de longitud con catalizador anular de cáscara (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) conforme al ejemplo de elaboración 5 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ ).

La alimentación de los tubos de contacto y tubos térmicos de la primera etapa (de arriba hacia abajo) puede ser, alternativamente, también:

- 25      Sección 1:      anillos de esteatita de 50 cm de longitud de geometría 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga previa.
- 30      Sección 2:      alimentación de catalizador de 300 cm de longitud con catalizador macizo anular (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) conforme al Ejemplo 1 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0,5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$ ).

La alimentación de los tubos de contacto en dos etapas y tubos térmicos (de arriba hacia abajo) puede ser también:

- 35      Sección 1:      anillos de esteatita de 20 cm de longitud de geometría 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga previa.
- 40      Sección 2:      alimentación de catalizador de 140 cm de longitud con una mezcla homogénea del 25% en peso de anillos de esteatita de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 75% en peso de catalizador de cáscara de la Sección 3.
- 45      Sección 3:      alimentación de catalizador de 190 cm de longitud con catalizador anular de cáscara (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) conforme al ejemplo de elaboración 5 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ ).

En todas las alimentaciones citadas de la primera etapa puede sustituirse el catalizador macizo del ejemplo de la DE-A 10046957 también por:

- 50      a) un catalizador conforme al ejemplo 1c de la EP-A 15565 o un catalizador preparado conforme a este ejemplo, que presenta, sin embargo, la masa activa  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10 \text{SiO}_2$ ;
- 55      b) ejemplo nº 3 de la DE-A 19855913 como catalizador macizo cilíndrico hueco de geometría 5 mm x 3 mm x 2 mm y/o 5 mm x 2 mm x 2 mm;
- 60      c) catalizador macizo de óxido multimetálico II conforme al ejemplo 1 de la DE-A 19746210;
- 65      d) uno de los catalizadores de cáscara 1, 2 y 3 de la DE-A 10063162, sin embargo, para el mismo espesor de cáscara aplicado sobre anillos de soporte de geometría 5 mm x 3 mm x 1,5 mm y/o 7 mm x 3 mm x 1,5 mm.

En todas las alimentaciones citadas anteriormente de la segunda etapa puede sustituirse el catalizador macizo de elaboración 5 de la DE-A 10046928 por:

- 65      a) catalizador de cáscara S1 ó S7 de la DE-A 4442346 con un porcentaje de masa activa del 27% en peso y un espesor de cáscara de 230  $\mu\text{m}$ ;

## ES 2 300 753 T3

- b) un catalizador de cáscara conforme a los ejemplos 1 a 5 de la DE-A 19815281, aunque aplicado sobre anillos de soporte de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm con un porcentaje de masa activa del 20% en peso;
- c) catalizador de cáscara con masa activa bifásica de estequiometría  $(\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x)$   $(\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4)_{1,6}$ , elaborado conforme a la DE-A 19736105 y con un porcentaje de masa activa del 20% en peso aplicado sobre los soportes de 7 mm x 3 mm x 4 mm citados anteriormente.

En todos los demás aspectos, el relleno de catalizador del lecho fijo 1 y el relleno de catalizador del lecho fijo 2 se seleccionan apropiadamente conforme a la invención apropiado (por ejemplo, mediante dilución con, por ejemplo, material inerte), de forma que la diferencia de temperaturas entre el punto caliente máximo de la mezcla gaseosa de reacción en las zonas individuales de reacción y la respectiva temperatura de la zona de reacción no supere generalmente los 80°C. Esta diferencia de temperaturas es generalmente  $\leq 70^\circ\text{C}$ , con frecuencia de 20 a 70°C, siendo preferentemente pequeña. Aparte de esto, los rellenos de catalizador de lecho fijo 1 y 2 se seleccionan, por motivos de seguridad, de manera conocida por el experto (por ejemplo, mediante dilución con, por ejemplo, material inerte), de forma que la “peak-to-salttemperature sensitivity” conforme a la definición en la EP-A 1106598 sea  $\leq 9^\circ\text{C}$ ,  $\leq 7^\circ\text{C}$ ,  $\leq 5^\circ\text{C}$ ,  $\leq 3^\circ\text{C}$ .

El refrigerador posterior y el reactor para la segunda etapa están unidos por un tubo de conexión, cuya longitud es menor de 25 m.

La ordenación descrita del reactor y todas las demás ordenaciones del reactor y alimentaciones con catalizador de lecho fijo descritas en este documento pueden operar también con altas cargas de propeno, tal y como se describe en los documentos WO 01/36364, DE-A 19927624, DE-A 19948248, DE-A 19948523, DE-A 19948241, DE-A 19910506, DE-A 10302715 y EP-A 1106598.

Las zonas de reacción A, B, C, D pueden presentar además preferentemente las temperaturas recomendadas en este documento, aunque de forma que la, en cada caso, segunda zona de reacción, conforme a lo aprendido gracias a los documentos citados anteriormente, presente una temperatura más alta que la, en cada caso, primera zona de reacción. La temperatura del punto caliente en la, en cada caso, segunda zona de reacción se encuentra preferentemente siempre por debajo de la de la, en cada caso, primera zona de reacción.

Para las cargas de propeno conformes a la invención se obtiene, sin embargo, con el procedimiento conforme a la invención, una alta selectividad de la formación de ácido acrílico relativa al procedimiento recomendado para altas cargas de propeno.

Generalmente se puede diferenciar experimentalmente y de manera sencilla la actividad volumétricamente específica entre dos zonas de relleno de catalizador del lecho fijo de una etapa de la reacción, de forma que con idénticas condiciones de contorno (preferentemente las condiciones del procedimiento considerado), la misma mezcla inicial de gas de reacción conteniendo propeno y/o acroleína se conduzca a través de los rellenos de catalizador de lecho fijo de la misma longitud, aunque, en cada caso, correspondientemente a la composición de la respectiva zona de relleno de catalizador del lecho fijo. La mayor cantidad transformada de propeno y/o acroleína acredita la mayor actividad volumétricamente específica.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, así como en la anterior ordenación del reactor, los cuerpos moldeados anulares de dilución y los cuerpos moldeados anulares de catalizador pueden sustituirse en la segunda etapa de la reacción también por cuerpos moldeados esféricos de dilución y cuerpos moldeados esféricos de catalizador (en cada caso, con radio de 2 a 5 mm y con un porcentaje de masa activa del 10 al 30% en peso, con frecuencia del 10 al 20% en peso). La afirmación relativa al funcionamiento para altas cargas de propeno conforme a los documentos citados anteriormente conserva además su validez.

### Ejemplos y Ejemplos Comparativos

#### a) Ordenación de Ensayo

##### Primera Etapa de la Reacción

Un tubo de reacción (acero V2A; 30 mm de diámetro externo, 2 mm de espesor de pared, 26 mm de diámetro interno, longitud: 350 cm, así como un tubo térmico centrado en el centro del tubo de reacción (4 mm de diámetro externo) para la incorporación de un elemento térmico con el que puede determinarse la temperatura en el tubo de reacción sobre su longitud total) se alimenta de arriba hacia abajo como sigue:

Sección 1: anillos de esteatita de 50 cm de longitud de geometría 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga previa.

Sección 2: alimentación de catalizador de 140 cm de longitud con una mezcla homogénea del 30% en peso de anillos de esteatita de geometría 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 70% en peso de catalizador macizo de la Sección 3.

## ES 2 300 753 T3

Sección 3: alimentación de catalizador de 160 cm de longitud con catalizador macizo anular (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) conforme al Ejemplo 1 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0,5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$ ).

5 Los primeros 175 cm se termostatizan desde arriba hacia abajo por medio de un baño de sales A bombeado en contracorriente. Los segundos 175 cm se termostatizan por medio de un baño de sales B bombeado en contracorriente.

### Segunda Etapa de la Reacción

10

Un tubo de reacción (acero V2A; 30 mm de diámetro externo, 2 mm de espesor de pared, 26 mm de diámetro interno, longitud: 350 cm, así como un tubo térmico centrado en el centro del tubo de reacción (4 mm de diámetro externo) para la incorporación de un elemento térmico, con el que puede determinarse la temperatura en el tubo de reacción sobre su longitud total), se alimenta de arriba hacia abajo como sigue:

15

Sección 1: anillos de esteatita de 20 cm de longitud de geometría 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga previa.

20

Sección 2: alimentación de catalizador de 90 cm de longitud con una mezcla homogénea del 30% en peso de anillos de esteatita de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 70% en peso de catalizador de cáscara de la Sección 4.

25

Sección 3: alimentación de catalizador de 50 cm de longitud con una mezcla homogénea del 20% en peso de anillos de esteatita de geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y el 80% en peso de catalizador de cáscara de la Sección 4.

30

Sección 4: alimentación de catalizador de 190 cm de longitud con catalizador anular de cáscara (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) conforme al ejemplo de elaboración 5 de la DE-A 10046957 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ ).

Los primeros 175 cm se termostatizan desde arriba hacia abajo por medio de un baño de sales C bombeado en contracorriente. Los segundos 175 cm se termostatizan por medio de un baño de sales D bombeado en contracorriente.

### 35 *Oxidación en Fase Gaseosa*

La primera etapa de la reacción descrita anteriormente se alimenta en continuo con una mezcla inicial de gas de reacción 1 de la siguiente composición, variándose la carga y la termostatización del primer tubo de reacción:

40

del 6 al 6,5% en volumen de propeno,

del 3 al 3,5% en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ ,

45

del 0,3 al 0,5% en volumen de  $\text{CO}$ ,

del 0,8 al 1,2% en volumen de  $\text{CO}_2$ ,

del 0,01 al 0,04% en volumen de acroleína,

50

del 10,4 al 10,7% en volumen de  $\text{O}_2$  y

como cantidad residual, ad 100% de nitrógeno molecular.

55

De la mezcla gaseosa de productos de la primera etapa de la reacción se extrae, a la salida del primer tubo de reacción, una pequeña muestra para un análisis cromatográfico de gases. Además, la mezcla gaseosa de productos se conduce, con adición por inyección de aire presentando una temperatura de 25°C, directamente en la siguiente etapa de oxidación de la acroleína (a ácido acrílico) (etapa 2 de la reacción).

60

De la mezcla gaseosa de productos de la etapa de oxidación de la acroleína se extrae asimismo una pequeña muestra para un análisis cromatográfico de gases. En todos los demás aspectos, el ácido acrílico se separa de manera conocida de la mezcla gaseosa de productos de la segunda etapa de la reacción y una parte del gas residual restante se reutiliza para la alimentación de la etapa de oxidación del propeno (como llamado gas circulante), lo que explica el contenido en acroleína del gas de alimentación citado anteriormente y la baja varianza de la composición de la alimentación.

65

En ambas etapas de reacción, la mezcla gaseosa de reacción fluye a través de los dos tubos de contacto de arriba hacia abajo.

## ES 2 300 753 T3

La presión a la entrada de la primera etapa de la reacción varía en función de la carga de propeno seleccionada entre 2,3 y 3,1 bar. En el extremo de las zonas de reacción A, C hay asimismo un punto de análisis. La presión a la entrada de la segunda etapa de la reacción varía en función de la carga de acroleína entre 1,6 y 2,1 bar.

La siguiente Tabla muestra los resultados en función de las cargas y de las temperaturas del baño de sal, así como de la adición de aire tras la primera etapa de la reacción (la letra B entre paréntesis significa ejemplo y la letra V entre paréntesis significa ejemplo comparativo).

|                                          |                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $T_A, T_B, T_C, T_D$                     | representan las temperaturas de los baños de sales bombeados en las zonas de reacción A, B, C y D, en °C.                                                                                                         |
| $U_{PA}$                                 | es la conversión del propeno en el extremo de la zona de reacción A, en % molar.                                                                                                                                  |
| $U_{PB}$                                 | es la conversión del propeno en el extremo de la zona de reacción B, en % molar.                                                                                                                                  |
| $S_{WP}$                                 | es la selectividad de la formación de acroleína, así como de la formación de productos secundarios del ácido acrílico aunadas tras la primera etapa de la reacción y relativa al propeno reaccionado, en % molar. |
| $U_{AC}$                                 | es la conversión de la acroleína en el extremo de la zona de reacción C, en % molar.                                                                                                                              |
| $U_{AD}$                                 | es la conversión de la acroleína en el extremo de la zona de reacción D, en % molar.                                                                                                                              |
| $U_{PD}$                                 | es la conversión del propeno en el extremo de la zona de reacción D, en % molar (relativo a la cantidad inicial de propeno en la zona de reacción A).                                                             |
| $S^{AA}$                                 | es la selectividad de la formación de ácido acrílico tras la segunda etapa de la reacción y relativa al propeno reaccionado, en % molar.                                                                          |
| V                                        | es la razón molar de oxígeno molecular : acroleína en la mezcla inicial de gas de reacción 2                                                                                                                      |
| M                                        | es la adición de aire tras la primera etapa de la reacción, en lN/h.                                                                                                                                              |
| $T^{maxA}, T^{maxB}, T^{maxC}, T^{maxD}$ | representan la temperatura más alta de la mezcla gaseosa de reacción dentro de las zonas de reacción A, B, C y D, en °C.                                                                                          |

### b) Resultados

TABLA

| Carga de Propeno<br>(lN/T·h) | $T_A$ | $T_B$ | $T^{maxA}$ | $T^{maxB}$ | $U_{PA}$ | $U_{PB}$ | $S_{WP}$ | M   | V    |
|------------------------------|-------|-------|------------|------------|----------|----------|----------|-----|------|
| 130 (B)                      | 319   | 319   | 384        | 351        | 66,7     | 95,1     | 97,7     | 404 | 1,40 |
| 130 (B)                      | 327   | 313   | 400        | 330        | 70,3     | 94,8     | 98,3     | 404 | 1,38 |
| 130 (V)                      | 311   | 325   | 361        | 372        | 60,8     | 95,0     | 97,1     | 404 | 1,41 |
| 185 (V)                      | 322   | 336   | 380        | 368        | 64,5     | 94,9     | 98,0     | 574 | 1,39 |
| 185 (V)                      | 310   | 344   | 353        | 383        | 57,2     | 95,2     | 97,3     | 574 | 1,40 |

# ES 2 300 753 T3

TABLA (continuación)

| Carga de Acroleína (lN/I•h) | T <sub>C</sub> | T <sub>D</sub> | T <sup>max</sup> <sub>C</sub> | T <sup>max</sup> <sub>D</sub> | U <sub>AC</sub> | U <sub>AD</sub> | U <sub>PD</sub> | S <sup>AA</sup> |
|-----------------------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 106(B)                      | 260            | 260            | 302                           | 276                           | 80,7            | 99,3            | 95,1            | 95,4            |
| 108 (B)                     | 262            | 259            | 312                           | 275                           | 84,8            | 99,3            | 94,8            | 95,8            |
| 104 (V)                     | 257            | 262            | 285                           | 291                           | 64,0            | 99,3            | 95,0            | 94,9            |
| 152 (V)                     | 263            | 269            | 303                           | 287                           | 78,8            | 99,3            | 94,9            | 95,8            |
| 147 (V)                     | 257            | 278            | 278                           | 310                           | 61,3            | 99,3            | 95,2            | 95,0            |

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico en fase gaseosa heterogéneamente catalizada, en el que un propeno, oxígeno molecular y al menos una mezcla inicial de gas de reacción 1 comprendiendo gas inerte, conteniendo el oxígeno molecular y el propeno en una razón molar  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , en una primera etapa de la reacción se conduce a través de un relleno de catalizador del lecho fijo 1, dispuesto en dos zonas de reacción A, B espacialmente consecutivas, siendo la temperatura de la zona de reacción A una temperatura en el rango de 290 a 380°C y la temperatura de la zona de reacción B, asimismo, una temperatura en el rango de 290 a 380°C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico conteniendo los elementos Mo, Fe y Bi, de forma que la zona de reacción A se extienda hasta una conversión del propeno de 40 a 80% molar y la conversión del propeno en un único paso a través del relleno de catalizador del lecho fijo 1 sea  $\geq 90\%$  molar y siendo la selectividad acompañante de la formación de acroleína, así como de la formación de productos secundarios del ácido acrílico, en conjunto,  $\geq 90\%$  molar, reduciéndose, si fuera necesario, la temperatura de la mezcla gaseosa de productos que abandona la primera etapa de la reacción mediante enfriamiento y añadiéndose a la mezcla gaseosa de productos, si fuera necesario, oxígeno molecular y/o gas inerte, y conduciéndose posteriormente la mezcla gaseosa de productos como acroleína, oxígeno molecular y al menos una mezcla inicial de gas de reacción 2 conteniendo gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una razón molar  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , en una segunda etapa de la reacción a través de un relleno de catalizador del lecho fijo 2, dispuesto en dos zonas de reacción espacialmente consecutivas C, D, siendo la temperatura de la zona de reacción C una temperatura en el rango de 230 a 320°C y la temperatura de la zona de reacción D asimismo una temperatura en el rango de 230 a 320°C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico conteniendo los elementos Mo y V, de forma que la zona de reacción C se extienda hasta una conversión de la acroleína del 45 al 85% molar y la conversión de la acroleína en un único paso a través del relleno de catalizador del lecho fijo 2 sea  $\geq 90\%$  molar y la selectividad de la formación de ácido acrílico equilibrada sobre todas las zonas de reacción, relativo al propeno reaccionado, sea  $\geq 80\%$  molar, correspondiendo la secuencia temporal, en la que la mezcla gaseosa de reacción fluye a través de las zonas de reacción, a la secuencia alfabética de la zonas de reacción, **caracterizado** porque

- a) la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 1 con el propeno contenido en la mezcla inicial de gas de reacción 1 es  $< 160$  lN de propeno/l de relleno de catalizador del lecho fijo 1  $\cdot h$  y  $\geq 90$  lN de propeno/l de relleno de catalizador del lecho fijo 1  $\cdot h$ ;
- b) la actividad volumétricamente específica del relleno de catalizador del lecho fijo 1 en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador del lecho fijo 1 o bien es constante o aumenta al menos una vez;
- c) la diferencia  $T^{maxA} - T^{maxB}$ , formada a partir de la temperatura más alta  $T^{maxA}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción A, y de la temperatura más alta  $T^{maxB}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción B, es  $\geq 0^\circ C$ ;
- d) la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 2 con la acroleína contenida en la mezcla inicial de gas de reacción 2 es  $\leq 145$  lN de acroleína/relleno de catalizador del lecho fijo 2  $\cdot h$  y  $\geq 70$  lN de acroleína/l relleno de catalizador del lecho fijo 2  $\cdot h$ ;
- e) la actividad volumétricamente específica del relleno de catalizador del lecho fijo 2 en la dirección de flujo de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador del lecho fijo 2 aumenta al menos una vez; y
- f) la diferencia  $T^{maxC} - T^{maxD}$ , formada a partir de la temperatura más alta  $T^{maxC}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción C, y de la temperatura más alta  $T^{maxD}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción D, es  $\geq 0^\circ C$ .

2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la diferencia  $T^{maxA} - T^{maxB}$  es  $\geq 3^\circ C$  y  $\leq 70^\circ C$ .

3. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la diferencia  $T^{maxA} - T^{maxB}$  es  $\geq 20^\circ C$  y  $\leq 60^\circ C$ .

4. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la diferencia  $T^{maxC} - T^{maxD}$  es  $\geq 3^\circ C$  y  $\leq 60^\circ C$ .

5. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la diferencia  $T^{maxC} - T^{maxD}$  es  $\geq 5^\circ C$  y  $\leq 40^\circ C$ .

6. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 1 con el propeno contenido en la mezcla inicial de gas de reacción es  $\geq 100$  lN propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 150$  lN propeno/l  $\cdot h$ .

7. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la carga del relleno de catalizador del lecho fijo 1 con el propeno contenido en la mezcla inicial de gas de reacción es  $\geq 110$  lN propeno/l  $\cdot h$  y  $\leq 145$  lN propeno/l  $\cdot h$ .

## ES 2 300 753 T3

8. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la diferencia  $T_B - T_A$  entre la temperatura de la zona de reacción B,  $T_B$ , y la temperatura de la zona de reacción A,  $T_A$ , es  $\geq -10^\circ\text{C}$  y  $\leq 0^\circ\text{C}$ .

9. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la diferencia  $T_C - T_D$  entre la temperatura de la zona de reacción D,  $T_D$ , y la temperatura de la zona de reacción C,  $T_C$ , es  $\geq -10^\circ\text{C}$  y  $\leq 0^\circ\text{C}$ .

10. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la temperatura de la zona de reacción A se encuentra entre  $305$  y  $365^\circ\text{C}$ .

11. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la temperatura de la zona de reacción A se encuentra entre  $310$  y  $340^\circ\text{C}$ .

12. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la temperatura de la zona de reacción C se encuentra entre  $250$  y  $300^\circ\text{C}$ .

13. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la temperatura de la zona de reacción C se encuentra entre  $260$  y  $280^\circ\text{C}$ .

14. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la masa activa del relleno de catalizador del lecho fijo 1 es al menos una masa activa de óxido multimetálico de Fórmula general I



con

$\text{X}^1$  = níquel y/o cobalto,

$\text{X}^2$  = talio, un metal alcalino y/o un metal alcalino-térreo,

$\text{X}^3$  = zinc, fósforo, arsénico, boro, antimonio, estaño, cerio, plomo y/o wolframio,

$\text{X}^4$  = silicio, aluminio, titanio y/o zirconio,

a =  $0,5$  a  $5$ ,

b =  $0,01$  a  $5$ ,

c =  $0$  a  $10$ ,

d =  $0$  a  $2$ ,

e =  $0$  a  $8$ ,

f =  $0$  a  $10$  y

n = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en I.

15. Procedimiento según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque la masa activa del relleno de catalizador del lecho fijo 2 es al menos una masa activa de óxido multimetálico de Fórmula general IV



en la que las variables tienen el siguiente significado:

$\text{X}^1$  = W, Nb, Ta, Cr y/o Ce,

$\text{X}^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn y/o Zn,

$\text{X}^3$  = Sb y/o Bi,

$\text{X}^4$  = uno o varios metales alcalinos,

$\text{X}^5$  = uno o varios metales alcalino-térreos,

$\text{X}^6$  = Si, Al, Ti y/o Zr,

a =  $1$  a  $6$ ,

## ES 2 300 753 T3

b = 0,2 a 4,

c = 0,5 a 18,

5 d = 0 a 40,

e = 0 a 2,

f = 0 a 4,

10 g = 0 a 40 y

n = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos distintos del oxígeno en IV.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65