República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI0008771-8 B1**

BRPI0008771B1

(22) Data de Depósito: 28/02/2000
(45) Data da Concessão: 30/11/2010
(RPI 2082)

(51) Int.Cl.:
C07C 51/25
C07C 45/35
C07C 57/04
C07C 47/22

(54) Título: **PROCESSOS PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FASE GASOSA DE PROPENO A ÁCIDO ACRÍLICO, E, DE PROPENO A ACROLEÍNA E/OU ÁCIDO ACRÍLICO.**

(30) Prioridade Unionista: 10/03/1999 DE 199 10 506.5, 10/03/1999 DE 199 10 508.1, 17/06/1999 DE 199 27 624.2, 07/10/1999 DE 199 48 241.1, 07/10/1999 DE 199 48 248.9, 08/10/1999 DE 199 48 523.2, 07/10/1999 DE 199 48 241.1, 10/03/1999 DE 199 10 506.5, 10/03/1999 DE 199 10 508.1, 17/06/1999 DE 199 27 624.2, 07/10/1999 DE 199 48 241.1, 07/10/1999 DE 199 48 248.9, 17/06/1999 DE 199 27 624.2, 07/10/1999 DE 199 48 248.9, 08/10/1999 DE 199 48 523.2, 10/03/1999 DE 199 10 508.1, 17/06/1999 DE 199 27 624.2

(73) Titular(es): BASF Aktiengesellschaft

(72) Inventor(es): Andreas Tenten, Hans-Peter Neumann, Heiko Arnold, Klaus Harth, Signe Unverricht, Ulrich Hammon

"PROCESSOS PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FASE GASOSA DE PROPENO A ÁCIDO ACRÍLICO, E, DE PROPENO A ACROLEÍNA E/OU ÁCIDO ACRÍLICO".

A presente invenção refere-se ao processo para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno a ácido acrílico, em que a mistura de partida do gás de reação 1 que compreende propeno, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e o propeno na relação molar O_2: C_3H_6 de ≥ 1 é primeiro passada, no primeiro estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o primeiro catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e/ou tungstênio e bismuto, telúrio, antimônio, estanho e/ou cobre, de tal maneira que a conversão de propeno na passagem única é ≥ 90 mol% e a seletividade associada da formação de acroleína e da formação de subproduto de ácido acrílico simultaneamente é $\geq$ 90 mol%, a temperatura da mistura gasosa produzida que deixa o primeiro estágio de reação é, se requerido, reduzido através de esfriamento direto e/ou indireto e, se requerido, oxigênio molecular e/ou gás inerte são adicionados à mistura gasosa produzida, e a mistura gasosa produzida, como mistura de partida do gás de reação 2 que compreende acroleína, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e a acroleína na relação molar O_2: C_3H_4O de $\geq 0,5$, é a seguir passada, no segundo estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o segundo catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e vanádio, de tal maneira que a conversão de acroleína na passagem única é ≥ 90 mol% e a seletividade da formação de ácido acrílico balanceado sobre ambos estágios de reação é ≥ 80 mol%, baseado em propeno convertido.

O processo supramencionado para a oxidação em fase gasosa catalítica de propeno a ácido acrílico é geralmente conhecido (cf. por exemplo DE-A 3002829). Em particular, os dois estágios de reação são conhecidos de *per si* (cf. por exemplo EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A

15565, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 e DE-A 19855913).

Ácido acrílico é um monômero importante que é usado como tal em si próprio ou com ésteres alquila para produção de, por exemplo, polímeros adequados como adesivos.

O objetivo de cada oxidação em fase gasosa de leito fixo em dois estágios de propeno a ácido acrílico é em princípio atingir um rendimento muito alto espaço-tempo de ácido acrílico (STY_{AA}) (em procedimento contínuo, esta é a quantidade total de ácido acrílico, em litros, produzidos por hora e volume total do leito de catalisador usado).

Existe por conseqüência interesse geral na execução tal como a oxidação em fase gasosa de leito fixo em dois estágios de propeno a ácido acrílico por um lado com a carga muito alta do primeiro leito de catalisador fixo com propeno (que é entendido como significando a quantidade de propeno em litros (S.T.P.) (= 1 (S.T.P.), o volume em litros cuja quantidade correspondente de propeno ocuparia mediante condições de temperatura e pressão padrão, i,e, a 25°C e 100 kPa) que é passado como componente da mistura de partida do gás de reação 1 por hora através de 1 litro de leito de catalisador 1), e por outro lado, com a carga muito alta do segundo leito de catalisador fixo com acroleína (isto é entendido como significando a quantidade de acroleína em litros (S.T.P.) (= 1 (S.T.P.), o volume em litros cuja quantidade correspondente de acroleína deve ocupar mediante condições padrões de temperatura e pressão, i.e., a 25°C e 100 kPa) que é passado como componente de mistura de reação 2 por hora através de 1 litro de leito de catalisador 2) sem prejudicar significantemente a conversão do propeno e acroleína que acontece durante a passagem única das duas misturas de partida do gás de reação 1, 2 através dos dois leitos de catalisador fixo e a seletividade, balanceada sobre ambos estágios de reação, da formação

associada de ácido acrílico (baseada em propeno convertido).

A realização do supramencionado é afetada contrariamente através do fato de que tanto a oxidação em fase gasosa de leito fixo de propeno a acroleína quanto a oxidação em fase gasosa de leito fixo de acroleína a ácido acrílico são altamente exotérmicas por um lado e, por outro lado, são acompanhadas pela variedade de reações simultâneas e subseqüentes possíveis.

Em princípio, os óxidos de diversos metais adequados como materiais catalíticos ativos podem ser usados em forma de pó na oxidação em fase gasosa de leito fixo de propeno a ácido acrílico descrita no início. Usualmente, entretanto, eles são formados nas geometrias específicas de catalisador antes de serem usados, uma vez que o material ativo em pó é inadequado para uso industrial devido à pobre permeação de gás.

É um objetivo da presente invenção selecionar a geometria das moldagens de catalisador a ser usada nos dois leitos de catalisador fixo da oxidação em fase gasosa de leito fixo catalítico descrito no início de modo que, com alta carga dos leitos de catalisador fixo com material de partida e dada conversão de material de partida, a seletividade muito alta do composto de ácido acrílico desejado resulta na passagem única através dos leitos de catalisador fixo.

O seguinte estado da técnica pode ser usado como base.

Os processos convencionais para a oxidação catalítica em fase gasosa de leito fixo de propeno a acroleína ou de acroleína a ácido acrílico, em que o nitrogênio é usado como o componente principal do gás diluente inerte e além do mais o catalisador de leito fixo presente na zona de reação e homogêneo em toda extensão desta zona de reação, i.e., tendo a composição quimicamente uniforme sobre o leito de catalisador fixo, é usado e a temperatura da zona de reação é mantida em valor uniforme sobre a zona de reação (temperatura da zona de reação é aqui entendida como significando a

temperatura do leito de catalisador fixo presente na zona de reação quando o processo é executado na ausência da reação química; se esta temperatura não é constante dentro da zona de reação, a temperatura termo da zona de reação neste caso significa a média numérica da temperatura do leito de catalisador em toda extensão da zona de reação), limita o propeno aplicável ou carga de acroleína do leito de catalisador fixo a valores comparativamente baixos.

Dessa maneira, a carga de propeno usada no leito de catalisador fixo é usualmente $\leq$ 155 l (S.T.P.) de propeno/l de leito de catalisador. h (cf. por exemplo EP-A 15565 (carga máxima de propeno = 120 l (S.T.P.) de propeno/l. h), DE-C 2830765 (carga máxima de propeno = 94,5 l (S.T.P.) de propeno/l. h), EP-A 804465 (carga máxima de propeno = 128 l (S.T.P.) de propeno/l. h), EP-B 279374 (carga máxima de propeno = 112 l (S.T.P.) de propeno/l. h), DE-C 2513405 (carga máxima de propeno = 110 l (S.T.P.) de propeno/l. h), DE-A 3300044 (carga máxima de propeno = 112 l (S.T.P.) de propeno/l. h), e EP-A 575897 (carga máxima de propeno = 120 l (S.T.P.) de propeno/l. h).

Além disso, em essencialmente todos exemplos de DE-C 3338380, a carga máxima de propeno é 126 l (S.T.P.) de propeno/l. h; apenas no Exemplo 3 desta publicação é a carga de propeno de 162 l (S.T.P.)/l. h realizado, as moldagens de catalisador sendo exclusivamente cilindros sólidos consistindo de material ativo e tendo comprimento de 7 mm e diâmetro de 5 mm.

EP-B 450596 divulga a carga de propeno do leito de catalisador de 202,5 l (S.T.P.) de propeno/l. h, com o uso de leito de catalisador estruturado em procedimento convencional diferente. As moldagens de catalisador usado são catalisadores revestidos esféricos.

EP-A 293224 igualmente divulga cargas de propeno acima de 160 l (S.T.P.) de propeno/l. h, um gás diluente inerte completamente livre de nitrogênio molecular sendo usado. A geometria do catalisador usado não é

estabelecida.

EP-A 253409 e a equivalente associada, EP-A 257565, divulgam que, quando o gás diluente inerte que tem capacidade térmica molar mais alta do que o nitrogênio molecular é usado, a proporção de propeno na mistura de partida do gás de reação pode ser aumentada. Não obstante, nas duas publicações supramencionadas também, a carga máxima de propeno realizada do leito de catalisador é 140 l (S.T.P.) de propeno/l. h. Nenhuma das duas publicações proporciona qualquer informação a respeito da geometria do catalisador a ser usada.

Em maneira correspondente aos processos convencionais para a oxidação catalítica em fase gasosa de leito fixo de propeno a acroleína, os processos convencionais para a oxidação catalítica em fase gasosa de leito fixo de acroleína a ácido acrílico também limitam usualmente a carga de acroleína do leito de catalisador fixo a $\leq$ 150 l (S.T.P.) de acroleína/l de catalisador. h (cf. por exemplo EP-B 700893; as moldagens de catalisador usadas são catalisadores revestidos esféricos).

Oxidações em fase gasosa de dois estágios de propeno a ácido acrílico, em que as duas fases de oxidação são operadas tanto com alta carga de propeno quanto alta carga de acroleína do catalisador de leito fixo respectivo, são virtualmente desconhecidas na arte antiga.

Entre as exceções estão EP-A 253409 e a equivalente associada, EP-A 257565, citadas acima. Outra exceção é EP-A 293224 citada acima, catalisadores esféricos revestidos sendo usados no estágio de oxidação da acroleína.

A possibilidade básica de usar geometria anular para as moldagens de catalisador a ser usadas nos dois estágios de oxidação relevantes é conhecida da arte antiga.

Por exemplo, a geometria de anel em DE-A 3113179 é sugerida muito geralmente para oxidação em fase gasosa de leito fixo

exotérmico do ponto de vista de "queda de pressão muito pequena". Entretanto, esta publicação salienta que a influência da geometria sobre a seletividade de formação do produto pode diferir de reação para reação.

Diferentemente, essas moldagens de catalisador que têm geometria de anel para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno e/ou acroleína são divulgadas, por exemplo, em EP-A 575897, DE-A 19855913 e EP-A 700893. Em todos os casos, entretanto, o uso das moldagens de catalisador tendo geometria de anel foi limitado a cargas baixas de material de partida.

A presente invenção por conseqüência refere-se ao processo para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno a ácido acrílico, em que a mistura de partida de gás de reação 1 que compreende propeno, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e o propeno na relação molar O_2: C_3H_6 de ≥ 1 é primeiro passada, no primeiro estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o primeiro catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e/ou tungstênio e bismuto, telúrio, antimônio, estanho e/ou cobre, de tal maneira que a conversão de propeno na passagem única é $\geq$ 90 mol% e a seletividade associada da formação de acroleína e da formação de subproduto de ácido acrílico simultaneamente é $\geq$ 90 mol%, a temperatura da mistura de gás produzido que deixa o primeiro estágio de reação é, se requerido, reduzida através de esfriamento direto e/ou indireto e, se requerido, oxigênio molecular e/ou gás inerte são adicionados à mistura de gás produzido, e a mistura de gás produzido, como mistura de partida do gás de reação 2 que compreende acroleína, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e a acroleína na relação molar O_2: C_3H_4O de $\geq$ 0.5, é a seguir passada, no segundo estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o segundo catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e

vanádio, de tal maneira que a conversão de acroleína na passagem única é ≥ 90 mol% e a seletividade da formação de ácido acrílico balanceada sobre ambos estágios de reação é ≥ 80 mol%, baseado em propeno convertido, em que

a) a carga do primeiro catalisador de leito fixo com o propeno contido na mistura de partida do gás de reação 1 é ≥ 160 l (S.T.P.) de propeno/l de leito de catalisador. h,

b) a carga do segundo catalisador de leito fixo com a acroleína contida na mistura de partida do gás de reação 2 é ≥ 140 l (S.T.P.) de acroleína/l de leito de catalisador. h, e

c) tanto a geometria das moldagens de catalisador do primeiro catalisador de leito fixo quanto a geometria das moldagens de catalisador do segundo catalisador de leito fixo são anulares, com a condição de que

- o diâmetro externo de anel é de 2 a 11 mm,
- o comprimento do anel é de 2 a 11 mm e
- a espessura de parede do anel é de 1 a 5 mm.

Geometrias anulares adequadas de acordo com a invenção para a moldagem de catalisador dos dois leitos de catalisador fixo incluem aqueles descritos em EP-A 184790, DE-A 3113179, DE-A 3300044 e EP-A 714700.

Além do mais, as moldagens anulares de catalisador, de acordo com a invenção, de ambos estágios de reação podem ser catalisadores não suportados (consistindo exclusivamente do material de óxido de diversos metais cataliticamente ativo), catalisadores revestidos (suporte anular tem revestimento do material de óxido de diversos metais cataliticamente ativo adsorvido sobre sua superfície externa) ou catalisadores suportados (suporte anular contém material de óxido de diversos metais cataliticamente ativo adsorvido).

No novo processo, catalisadores anulares não suportados são

preferivelmente usados no primeiro estágio de reação e catalisadores anulares revestidos no segundo estágio de reação. Entretanto, também é certamente possível usar as combinações "catalisador revestido/catalisador não suportado" ou "catalisador não suportado/catalisador não suportado" ou "catalisador revestido/catalisador revestido" nos dois estágios sucessivos de reação.

De acordo com a invenção, os catalisadores revestidos preferidos são aqueles cujos anéis de suporte têm comprimento desde 2 até 10 mm (ou de 3 a 6 mm), diâmetro externo desde 2 até 10 mm (ou de 4 a 8 mm) e espessura de parede de 1 a 4 mm (ou de 1 a 2 mm). Muito particularmente de preferência, os anéis de suporte medem 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno). A espessura do material de óxido cataliticamente ativo aplicado como revestimento ao suporte anular é muito geralmente de 10 a 1000 μm, muito preferivelmente de 50 a 500 μm, particularmente de preferência de 100 a 500 μm, muito particularmente de preferência de 150 a 250 μm.

As declarações feitas acima com respeito a geometria preferida dos anéis de suporte de catalisadores revestidos adequados de acordo com a invenção aplicam-se da mesma maneira aos catalisadores suportados de acordo com a invenção.

No caso de anéis de catalisador não suportado adequados de acordo com a invenção, aqueles cujo diâmetro interno é de 0,1 a 0,7 vezes o diâmetro externo e o comprimento é de 0,5 a 2 vezes o diâmetro externo são particularmente adequados.

Anéis de catalisador não suportado vantajosos que podem ser usados de acordo com a invenção têm diâmetro externo desde 2 até 10 mm (ou de 3 a 7 mm), diâmetro interno de pelo menos 1,0 mm, espessura de parede desde 1 até 2 mm (ou não mais de 1,5 mm) e o comprimento de 2 a 10 mm (ou de 3 a 6 mm). Nos casos de anéis de catalisador não suportado

adequados de acordo com a invenção, freqüentemente o diâmetro externo é de 4 a 5 mm, o diâmetro interno é de 1,5 a 2,5 mm, a espessura de parede de 1,0 a 1,5 mm e o comprimento de 3 a 6 mm.

Isto significa que catalisadores não suportados na forma do cilindro oco medem (em cada caso diâmetro externo x altura x diâmetro interno) 5 mm x 3 mm x 2 mm, 5 mm x 2 mm x 2 mm, 5 mm x 3 mm x 3 mm, 6 mm x 3 mm x 3 mm ou 7 mm x 3 mm x 4 mm.

Catalisadores de leito fixo 1 adequados para o novo processo são todos aqueles cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo Mo-, Bi- e Fe-.

Isto significa que em princípio todos aqueles óxidos de diversos metais que são divulgados em DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 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 (aqueles da fórmula II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 e EP-A 700714 podem ser usados como materiais ativos para catalisadores de leito fixo 1. Isto se aplica em particular às realizações exemplares nessas realizações, entre as quais aquelas de EP-A 15565, EP-A 575897, DE-A 19746210 e DE-A 19855913 são particularmente preferidas. Particularmente dignos de nota neste contexto são os do material ativo de óxido de diversos metais de acordo com o Exemplo 1c de EP-A 15565 e o material ativo que tem de ser preparado na maneira correspondente mas que tem a composição $Mo_{12}Ni_{6,5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0,0065}K_{0,06}O_x$. $10SiO_2$.

Catalisadores adequados de leito fixo de acordo com a invenção que podem ser destacados são o exemplo com o número de série 3 da DE-A 19855913 (estequiometria: $Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1,6}O_x$) como catalisador não suportado na forma de cilindros ocos (anéis) e medindo 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e o catalisador não suportado compreendendo óxido II de diversos metais de

acordo com o Exemplo 1 de DE-A 19746210. Outros exemplos seriam os catalisadores de óxido de diversos metais não suportados anulares de US-A 4438217. O mais recente se aplica em particular quando esses cilindros ocos medem 5 mm x 2 mm x 2 mm, ou 5 mm x 3 mm x 2 mm, ou 6 mm x 3 mm x 3 mm, ou 7 mm x 3 mm x 4 mm (em cada caso diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

Grande número de materiais ativos de óxido de diversos metais adequados para catalisadores de leito fixo 1 pode ser subordinado mediante a fórmula I

$$Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n \quad (I),$$

em que

X^1 é níquel e/ou cobalto,

X^2 é tálio, metal alcalino e/ou metal alcalino terroso,

X^3 é zinco, fósforo, arsênico, boro, antimônio, estanho, cério, chumbo e/ou tungstênio,

X^4 é silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,

a é de 0,5 a 5,

b é de 0,01 a 5, preferivelmente de 2 a 4,

c é de 0 a 10, preferivelmente de 3 a 10

d é de 0 a 2, preferivelmente de 0,02 a 2,

e é de 0 a 8, preferivelmente de 0 a 5,

f é de 0 a 10 e

n é o número que é determinado através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em I.

Eles são obteníveis na maneira conhecida de *per si* (cf. por exemplo DE-A 4023239) e de acordo com a invenção são, por exemplo, ou formado como tal em anéis ou usado na forma de catalisadores revestidos anulares, i.e., suportes inertes pré-formados em anéis e revestidos com o material ativo.

Em princípio, materiais ativos adequados para os catalisadores 1 de leito fixo, em particular materiais ativos da fórmula I, podem ser preparados na maneira simples através de produção, a partir de fontes adequadas de seus constituintes elementares, mistura seca muito intrínseca, preferivelmente finamente dividida, com a composição correspondente a sua estequiometria e calcinação da citada mistura seca a partir de 350 até 650°C. A calcinação pode ser executada quer mediante gás inerte ou mediante atmosfera oxidante, p.ex., ar (mistura ou gás inerte e oxigênio) ou mediante atmosfera redutora (p.ex., mistura de gás inerte, NH_3, CO e/ou H_2). A duração de calcinação pode ser desde alguns minutos até poucas horas e usualmente diminui com a temperatura. Fontes adequadas dos constituintes elementares dos materiais ativos de óxido de diversos metais I são aqueles compostos que já são óxidos e/ou aqueles compostos que podem ser convertidos em óxidos através de aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio.

Além dos óxidos, compostos de partida adequados deste tipo são em particular haletos, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, complexos de amina, sais de amônio e/ou hidróxidos (compostos tais como NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, NH_4CHO_2, CH_3COOH, $NH_4CH_3CO_2$ e/ou oxalato de amônio, que decompõem e/ou podem ser decompostos o mais tardar durante a calcinação subseqüente para dar compostos que escapam completamente em forma gasosa podem adicionalmente ser incorporados na mistura seca intrínseca).

A mistura intrínseca dos compostos de partida para a preparação de materiais de óxido de diversos metais I pode ser executada em forma seca ou úmida. Se ela for efetuada em forma seca, os compostos de partida são convenientemente usados na forma de pós finamente divididos e, após a mistura e qualquer compactação, são submetidas a calcinação. Entretanto, a mistura intrínseca é preferivelmente efetuada em forma úmida. Usualmente, os compostos de partida são misturados um com o outro na

forma da solução aquosa e/ou suspensão. Misturas secas particularmente intrínsecas são obtidas no processo de mistura descrito quando exclusivamente fontes dissolvidas dos constituintes elementares são usadas como materiais de partida. O solvente preferivelmente usado é água. O material aquoso obtido é a seguir secado, sendo o processo de secagem preferivelmente efetuado através de secagem por pulverização da mistura aquosa em temperatura de saída de 100 a 150°C.

Os materiais de óxido de diversos metais adequados para novos catalisadores de leito fixo 1, em particular aqueles materiais de óxido de diversos metais da fórmula I, são formados em geometria de catalisador anular sendo antes usados pelo novo processo, sendo possível executar a modelagem antes ou após a calcinação final. Por exemplo, catalisadores não suportados anulares podem ser preparados a partir da forma em pó do material ativo ou seu material precursor parcialmente calcinado através de compactação para dar a geometria de catalisador desejada (por exemplo através de extrusão), sendo possível, se requerido, adicionar os auxiliares, p.ex., grafita ou ácido esteárico como lubrificantes e/ou auxiliares de moldagem e agentes de reforço, tais como microfibras de vidro, asbestos, carbeto de silício ou titanato de potássio.

A moldagem do material ativo pulverulento ou seu material precursor pulverulento não calcinado e/ou parcialmente calcinado pode certamente também ser efetuada através de aplicação a suportes de catalisador inerte pré-formado em anéis. O revestimento dos suportes anulares para preparação dos catalisadores revestidos é por via de regra executado no recipiente rotativo adequado, conforme divulgado, por exemplo, em DE-A 2909671, EP-A 293859 ou EP-A 714700. Para revestir os suportes anulares, o material em pó a ser aplicado ou o suporte é umedecido e, após aplicação, é secado novamente, por exemplo por meio de ar quente. A espessura de revestimento do material em pó aplicado ao suporte anular é

convenientemente escolhido para estar entre 10 a 1000 μm, preferivelmente 50 a 500 μm, particularmente de preferência de 150 a 250 μm.

Materiais de suporte adequados são aluminas convencionais porosos ou não porosos, sílica, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbeto de silício ou silicatos, tais como silicato de magnésio ou silicato de alumínio. Suportes que têm aspereza de superfície substancial são preferidos. Esse essencialmente não poroso, suporte de esteatita anular que têm superfície áspera é adequado. É conveniente usar como suportes cilindros anulares cujo comprimento é de 2 a 10 mm e cujo diâmetro externo é de 4 a 10 mm. Espessura de parede é usualmente de 1 a 4 mm. Suportes anulares preferivelmente para ser usados de acordo com a invenção têm comprimento desde 3 até 6 mm, diâmetro externo desde 4 até 8 mm e espessura de parede desde 1 até 2 mm. Outros suportes particularmente adequados de acordo com a invenção são anéis medindo 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno). A fineza do material de óxido cataliticamente ativo a ser aplicado à superfície do suporte é certamente adaptada à espessura de revestimento desejada (cf. EP-A 714 700).

Alternativamente, para a finalidade de moldagem, o suporte anular pode também ser impregnado com solução e/ou suspensão contendo os compostos de partida dos constituintes elementares do material de óxido de diversos metais relevantes, secado e finalmente calcinado, conforme descrito, para dar os catalisadores suportados.

Material ativo de óxido de diversos metais vantajoso para ser usado de acordo com a invenção para catalisadores de leito fixo 1 são além do mais materiais da fórmula II

$$[Y^1_a.Y^2_b.O_x.]_p[Y^3_c.Y^4_d.Y^5_e.Y^6_f.Y^7_g.Y^2_h.O_y.]_q \qquad (II),$$

em que

Y^1 é bismuto, telúrio, antimônio, estanho e/ou cobre,

Y^2 é molibdênio e/ou tungstênio,

Y^3 é metal alcalino, tálio e/ou samário,

Y^4 é metal alcalino terroso, níquel, cobalto, cobre, manganês, zinco, estanho, cádmio e/ou mercúrio,

Y^5 é ferro, cromo, cério e/ou vanádio,

Y^6 é fósforo, arsênico, boro e/ou antimônio,

Y^7 é metal de terras raras, titânio, zircônio, nióbio, tântalo, rênio, rutênio, ródio, prata, ouro, alumínio, gálio, índio, silício, germânio, chumbo, tório e/ou urânio,

a' é de 0,01 a 8,

b' é de 0,1 a 30,

c' é de 0 a 4,

d' é de 0 a 20,

e' é de 0 a 20,

f' é de 0 a 6,

g' é de 0 a 15,

h' é de 8 a 16,

x' e y' são números que são determinados através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em II e

p e q são números cuja relação p/q é de 0,1 a 10,

contendo regiões tridimensionais que são delimitadas de seu meio local devido a sua composição diferindo do meio local e têm a composição química $Y^1_a.Y^2_b.O_x$, e cujo diâmetro máximo (distância mais longa que passa através do centro de gravidade da região e conectando dois pontos presentes na superfície (interface) da região) é de 1 nm a 100 μm, freqüentemente de 10 nm a 500 nm ou de 1 μm a 50 ou 25 μm.

Os novos materiais de óxido II de diversos metais particularmente vantajosos são aqueles em que Y^1 é bismuto.

Preferidos entre esses sucessivamente são aqueles da fórmula III

$[Bi_{a''}Z^2_{b''}O_{x''}]_{p''}$ $[Z^2_{12}Z^3_{c''}Z^4_{d''}Fe_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}Z^7_{h''}O_{y''}]_{q''}$ (III),

em que

Z^2 é molibdênio e/ou tungstênio,

Z^3 é níquel e/ou cobalto,

Z^4 é tálio, metal alcalino e/ou metal alcalino terroso,

Z^5 é fósforo, arsênico, boro, antimônio, estanho, cério e/ou chumbo,

Z^6 é silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,

Z^7 é cobre, prata e/ou ouro,

a" é de 0,1 a 1,

b" é de 0,2 a 2,

c" é de 3 a 10,

d" é de 0,02 a 2,

e" é de 0,01 a 5, preferivelmente de 0,1 a 3,

f" é de 0 a 5,

g" é de 0 a 10,

h" é de 0 a 1,

x" e y" são números que são determinados através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em III e

p" e q" são números cuja relação p"/q" é de 0,1 a 5, preferivelmente de 0,5 a 2,

materiais III muito particularmente preferidos sendo aqueles em que $Z^2_{b''}$ é $(tungstênio)_{b''}$ e Z^2_{12} é $(molibdênio)_{12}$.

Também é vantajoso se pelo menos 25 mol% (preferivelmente pelo menos 50 mol%, muito preferivelmente pelo menos 100 mol%) da quantidade total $[Y^1_a.Y^2_b.O_x.]_p$ ($[Bi_{a''}Z^2_{b''}O_{x''}]_{p''}$) dos materiais de óxido II de diversos metais (materiais III de óxido de diversos metais) adequados de acordo com a invenção como catalisadores 1 de leito fixo são presentes nos materiais II de óxido de diversos metais (materiais III de óxido de diversos

metais) adequados de acordo com a invenção na forma de regiões tridimensionais que são delimitados de seu meio local devido a sua composição química diferindo de seu meio local e têm a composição química $Y^1_a.Y^2_b.O_x$, $[Bi_{a''}Z^2_{b''}O_{x''}]$ e cujo diâmetro máximo é de 1 nm a 100 μm.

Com respeito a forma, as declarações feitas em conexão com os catalisadores que compreendem materiais I de óxidos de diversos metais são aplicáveis com respeito a catalisadores compreendendo materiais II de óxido de diversos metais.

A preparação de material ativo compreendendo materiais de óxido II de diversos metais é descrita, por exemplo, em EP-A 575897 e DE-A 19855913.

Usualmente, o primeiro estágio de reação do novo processo é executado em reator de feixe de tubos carregados com os catalisadores anulares, conforme descrito, por exemplo, em EP-A 700714.

Na maneira mais simples, isto significa que o catalisador de leito fixo 1 a ser usado de acordo com a invenção está presente nos tubos de metal do reator de feixe de tubos, e o meio termostático (operação em uma zona), por via de regra material salino derretido, é passado ao redor dos tubos metálicos. O material salino fundido e a mistura do gás de reação podem ser alimentados em corrente do mesmo sentido ou contracorrente na maneira simples. O material salino derretido (o meio termostático) pode entretanto ser alimentado de maneira sinuosa em torno dos feixes de tubo, considerado sobre o reator, de modo que, somente quando considerado sobre o reator inteiro existe aí um fluxo em corrente de mesmo sentido ou contracorrente com respeito à direção de fluxo da mistura do gás de reação. A velocidade de fluxo do meio termostático (meio de troca de calor) é usualmente ajustada de tal modo que a temperatura aumenta (devido à natureza exotérmica da reação) do meio de troca de calor do ponto de entrada no reator para o ponto de saída do reator é de ≥ 0 a 10°C, freqüentemente de ≥ 2 a 8°C, ou de ≥ 3 a

6°C. A temperatura do meio de troca de calor ao entrar o reator de feixe de tubos é por via de regra de 310 a 360°C, freqüentemente de 320 a 340°C.

Meios de troca de calor particularmente adequados são meios de fluido termostático. O uso de fusões de sais, tais como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, ou de metais tendo ponto de fusão baixo, tais como sódio, mercúrio e ligas de vários metais, é particularmente vantajoso.

A mistura de partida do gás de reação 1 do leito de catalisador 1 é convenientemente pré-aquecida à temperatura de reação antes de ser alimentada. Na nova variante do primeiro estágio de reação descrito acima, esta é freqüentemente de 310 a 360°C, muitas vezes de 320 a 340°C.

De certo modo conveniente com respeito a tecnologia de aplicação, o primeiro estágio de reação do novo processo é executado no reator de feixe de tubos em duas zonas. A variante preferida do reator de feixe de tubos em duas zonas que pode ser usada de acordo com a invenção é divulgada em DE-C 2830765. Entretanto, os reatores de feixe de tubos em duas zonas divulgados em DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 e DE-A 2903218 são também adequados para execução do primeiro estágio de reação do novo processo.

Na maneira mais simples, isto significa que o catalisador de leito fixo 1 a ser usado de acordo com a invenção está presente nos tubos metálicos do reator de feixe de tubos, e dois meios termostáticos essencialmente separados espacialmente um do outro, por via de regra materiais salinos derretidos, são passados em torno dos tubos metálicos. De acordo com a invenção, a seção de tubo sobre a qual o banho salino respectivo se estende representa a zona de reação. Na maneira mais simples, isto significa que o banho salino A flui em torno dessa seção dos tubos (a zona A de reação) em que a reação oxidativa do propeno (na passagem única) acontece até a conversão de 40 a 80 mol% é atingida e o banho salino B flui

em redor dessa seção dos tubos (as zonas B de reação) em que a subseqüente reação oxidativa do propeno (na passagem única) acontece até a conversão de pelo menos 90 mol% ser atingida (se requerido, as zonas de reação A, B a ser usadas de acordo com a invenção podem ser seguidas por zonas de reação adicionais que são mantidas em temperaturas individuais).

Em termos de tecnologia de aplicação, o primeiro estágio de reação do novo processo convenientemente não compreende zonas de reação adicionais, i.e., o banho salino B convenientemente flui em redor dessa seção dos tubos em que a reação oxidativa subseqüente do propeno (na passagem única) acontece até que a conversão de $\geq$ 92 mol% ou $\geq$ 94 mol% ou mais é atingido.

Usualmente, o começo de zona B de reação é atrás do ponto quente máximo de zona A de reação. O ponto quente máximo da zona B de reação é usualmente abaixo da temperatura máxima do ponto quente da zona A de reação.

De acordo com a invenção, os dois banhos salinos A, B podem ser passados em corrente de mesmo sentido ou contracorrente através do espaço circundando os tubos de reação, relativo à direção de fluxo da mistura de gás de reação que flui através dos tubos de reação. De acordo com a invenção, fluxo de corrente do mesmo sentido pode certamente também ser usado em zona A de reação, e o fluxo contracorrente na zona B de reação (ou vice versa).

Em todas as configurações supramencionadas, dentro da respectiva zona de reação, o fluxo transverso pode também ser superposto no fluxo do material salino derretido paralelo aos tubos de reação, de modo que a zona de reação individual corresponde ao reator de feixe de tubos conforme descrito em EP-A 700714 ou em EP-A 700893 e, em seção longitudinal global, o fluxo sinuoso do meio de troca resulta através do feixe de tubo do catalisador.

A mistura de partida do gás de reação 1 do leito de catalisador 1 é convenientemente pré-aquecida até a temperatura de reação antes de ser alimentada.

Nos reatores de feixe de tubos supramencionados (isto também se aplica aos reatores de feixe de tubos de uma zona), os tubos de catalisador são usualmente feitos de aço ferrítico e tipicamente têm espessura de parede desde 1 até 3 mm. O diâmetro interno é por via de regra de 20 a 30 mm, freqüentemente de 21 a 26 mm. Em termos de tecnologia de aplicação, o número de tubos de catalisador alojados no recipiente de feixe de tubos é convenientemente pelo menos 5000, preferivelmente pelo menos 10.000. Freqüentemente, o número de tubos de catalisador alojados no recipiente de reação é de 15.000 até 30.000. Reatores de feixe de tubos tendo mais do que 40.000 tubos de catalisador tendem a ser a exceção. Dentro do recipiente, os tubos de catalisador são usualmente distribuídos de maneira homogênea, a distribuição convenientemente sendo escolhida de modo que a distância entre os eixos internos centrais ou tubos de catalisador adjacentes (i.e. o espaçamento do tubo de catalisador) é de 35 a 45 mm (cf. por exemplo EP-B 468290).

Meios de troca de calor particularmente adequados são meios de fluido termostático. O uso de fusões de sais, tais como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, ou de metais tendo ponto de fusão baixo, tais como sódio, mercúrio e ligas de vários metais, é particularmente vantajoso.

Por via de regra, em todas configurações supramencionadas do fluxo nos reatores de feixe de tubos de duas zonas, a velocidade de fluxo dentro das duas circulações requeridas de meios de troca de calor é escolhida de modo que a temperatura do meio de troca de calor aumenta desde o ponto de entrada dentro da zona de reação até o ponto de saída da zona de reação (devido à natureza exotérmica da reação) desde 0 até 15°C, i.e., de acordo

com a invenção o supramencionado ΔT pode ser de 1 até 10°C ou de 2 a 8°C ou de 3 a 6°C.

De acordo com a invenção, a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona A de reação é usualmente de 310 a 340°C. De acordo com a invenção, a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona B de reação é usualmente por um lado de 315 a 380°C e, por outro lado, simultaneamente pelo menos 5°C acima da temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona A de reação.

Preferivelmente, a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona B de reação é pelo menos 10°C acima da temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona A de reação. A diferença entre as temperaturas ao entrar nas zonas de reação A e B pode dessa maneira ser, de acordo com a invenção, até 20°C, até 25°C, até 30°C, até 40°C, até 45°C ou até 50°C. Usualmente, a diferença de temperatura supramencionada entretanto não será mais do que 50°C. Quanto mais alta a carga de propeno escolhida do leito de catalisador 1 no novo processo, maior deve ser a diferença entre a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona A de reação e a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona B de reação.

De acordo com a invenção, a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona B de reação é vantajosamente de 330 a 370°C e particularmente vantajosamente de 340 a 370°C.

No novo processo, as duas zonas de reação A, B podem certamente também ser realizadas em reatores de feixe de tubos espacialmente separados um do outro. Se requerido, o trocador de calor pode também ser montado entre as duas zonas de reação A, B. Certamente, as duas zonas de reação A, B podem também ser projetados como leito fluidizado.

Além disso, no novo processo (tanto na zona 1 quanto na zona 2 variante), também é possível usar leitos de catalisador 1 cuja atividade

volume-específica aumenta continuamente, abruptamente ou escalonado na direção de fluxo da mistura de partida do gás de reação 1 (isto pode ser efetuado, por exemplo, conforme descrito em WO 98/24746 ou conforme descrito em JP-A 91/294239 ou através do uso de material inerte como diluente). Além do nitrogênio, vapor e/ou óxidos de carbono, é também possível usar os gases diluentes inertes recomendados em EP-A 293224 e em EP-B 257565 (por exemplo, somente propano ou somente metano, etc.). O último pode, se requerido, também ser usado em combinação com a atividade volume-específica do leito de catalisador que aumenta na direção de fluxo da mistura do gás de reação.

Também deve mais uma vez ser salientado aqui que em particular o tipo de reator de feixe de tubos em duas zonas descrito no pedido publicado German DE-B 2.201.528 pode ser usado para execução do estágio de reação 1 do novo processo, o citado tipo de reator proporcionando a possibilidade de transferir a porção do meio de transferência de calor relativamente quente de zona B de reação para zona A de reação a fim de, se requerido, aquecer a mistura de partida do gás de reação fria ou o gás de reciclo frio. Além disso, a característica de feixe de tubos dentro da zona de reação individual pode ser projetada conforme descrito em EP-A 382098.

De acordo com a invenção, provou-se conveniente esfriar a mistura de gás produzida que deixa a primeira zona de reação antes da entrada no segundo estágio de reação, a fim de assim suprimir a combustão completa subseqüente de partes da acroleína formada no primeiro estágio de reação. Para este fim, um pós-esfriador é usualmente conectado entre os dois estágios de reação. No caso mais simples, isto pode ser um trocador de calor de feixe de tubos indireto. A mistura de gás produzido é por via de regra passada através dos tubos e o meio de troca de calor cujo tipo pode corresponder ao meio de troca de calor recomendado para os reatores de feixe de tubos é alimentado em torno dos tubos. Vantajosamente, o interior dos

tubos é preenchido com reforço (p.ex., espirais de aço inoxidável, anéis de esteatita, bolas de esteatita, etc.). Isso aumenta a troca de calor e captura qualquer trióxido de molibdênio que sublima do leito de catalisador fixo do primeiro estágio de reação, antes da entrada do citado trióxido de molibdênio no segundo estágio de reação. É vantajoso se o pós-esfriador é feito de aço inoxidável revestido com material de revestimento de silicato de zinco.

Por via de regra, a conversão de propeno no primeiro estágio de reação no novo processo é $\geq$ 92 mol% ou $\geq$ 94 mol%, baseado na passagem única. A seletividade da formação de acroleína e da formação de subproduto de ácido acrílico resultando em passagem única no primeiro estágio de reação é por via de regra $\geq$ 92 mol% ou $\geq$ 94 mol% ou freqüentemente $\geq$ 95 mol% ou $\geq$ 96 mol% ou $\geq$ 97 mol%.

O novo processo é adequado para cargas de propeno do leito de catalisador de $\geq$ 165 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 170 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 175 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 180 l (S.T.P.)/l.h, mas também para cargas de propeno do leito de catalisador 1 de $\geq$ 185 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 190 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 200 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 210 l (S.T.P.)/l.h e para cargas $\geq$ 220 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 230 l ou (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 240 l (S.T.P.)/l.h ou $\geq$ 250 l (S.T.P.)/l.h.

O gás inerte a ser usado de acordo com a invenção para a mistura de partida do gás de reação 1 pode compreender $\geq$ 20 ou $\geq$ 30 ou $\geq$ 40 ou $\geq$ 50 ou $\geq$ 60 ou $\geq$ 70 ou $\geq$ 80 ou $\geq$ 90 ou $\geq$ 95% por volume de nitrogênio molecular.

No caso de cargas de propeno do leito de catalisador 1 acima de 250 l (S.T.P.)/l.h, a presença de gases diluentes inertes (aqui, gases diluentes inertes significam aqueles que são submetidos a menos de 5%, preferivelmente menos de 2%, conversão durante a passagem única através do respectivo estágio de reação) tais como propano, etano, metano, pentano, butano, CO_2, CO, vapor e/ou gases nobres, é recomendado para a mistura 1 de partida do gás de reação para o novo processo. Entretanto, esses gases e

suas misturas podem também estar presentes em cargas mais baixas de propeno novo do leito de catalisador 1 na mistura de partida do gás de reação 1 ou podem ser usados como gases diluentes isolados. É surpreendente que o novo processo também pode ser geralmente executado com boas seletividades no caso de homogêneo, i.e. quimicamente uniforme, leito de catalisador 1.

Com carga crescente de propeno, o procedimento de duas zonas descrito é preferido comparado com o procedimento em uma zona descrito no primeiro estágio de reação.

No processo normal de acordo com a invenção, a carga de propeno do primeiro catalisador de leito fixo usualmente não excede 600 l (S.T.P.)/l.h. Tipicamente, as cargas de propeno do primeiro catalisador de leito fixo no novo processo são $\leq$ 300 l (S.T.P.)/l.h, freqüentemente $\leq$ 250 l (S.T.P.)/l.h.

No novo processo, a pressão de operação no primeiro estágio de reação pode ser ou abaixo da pressão atmosférica (p.ex., até 50 kPa) ou acima da pressão atmosférica. Tipicamente, a pressão de operação no primeiro estágio de reação é de 100 a 500, freqüentemente de 150 a 350 kPa. Usualmente, a pressão de reação no primeiro estágio de reação não excede a 10.000 kPa.

A O_2:C_3H_6 molar na mistura 1 de partida do gás de reação deve ser, de acordo com a invenção, $\geq$ 1. Usualmente, esta relação é $\leq$ 3. Freqüentemente, a relação molar O_2:C_3H_6 e a mistura 1 de partida do gás de reação é, de acordo com a invenção, $\geq$ 1,5 e $\leq$ 2,0.

Fontes adequadas do oxigênio molecular requerido no primeiro estágio de reação são tanto ar quanto ar exaurido em nitrogênio molecular (p.ex., $\geq$ 90% por volume de O_2, $\leq$ 10% por volume de N_2).

De acordo com a invenção, a fração de propeno da mistura 1 de partida do gás de reação pode ser, por exemplo, de 4 a 15, freqüentemente

de 5 a 12, % por volume ou de 5 a 8 % por volume (baseado em cada caso no volume total).

O novo processo é freqüentemente executado em relação de volume de propeno para oxigênio para gases inertes (incluindo vapor) na mistura 1 de partida do gás de reação de 1: (1,0 a 3,0): (5 a 25), preferivelmente 1: (1,5 a 2,3): (10 a 15).

À parte dos citados componentes, por via de regra a mistura 1 de partida do gás de reação não contém essencialmente componentes adicionais.

Em termos de tecnologia de aplicação, a mistura de gás produzida do primeiro estágio de reação é convenientemente esfriada, no pós-esfriador supramencionado, à temperatura desde 210 até 290°C, freqüentemente de 220 a 260°C ou de 225 a 245°C. É inteiramente possível esfriar a mistura de gás produzida do primeiro estágio de reação a temperaturas que são abaixo da temperatura do segundo estágio de reação. Entretanto, o pós-esfriamento descrito é de modo algum compulsório e pode ser dispensado com geralmente em particular se o trajeto da mistura de gás produzida do primeiro estágio de reação para o segundo estágio de reação é mantido curto. Usualmente, o novo processo é além disso realizado em tal maneira que a demanda de oxigênio no segundo estágio de reação não é coberta através do conteúdo de oxigênio correspondentemente alto da mistura 1 de partida do gás de reação, mas o oxigênio requerido é adicionado na região entre o primeiro e segundo estágio de reação. Isto pode ser efetuado antes, durante e/ou após o pós-esfriamento. Fontes adequadas do oxigênio molecular requerido no segundo estágio de reação tanto de oxigênio puro quanto misturas de oxigênio e gás inerte, p.ex., ar ou ar exaurido em nitrogênio molecular (p.ex., $\geq$ 90% por volume de O_2, $\leq$ 10% por volume de N_2). A fonte de oxigênio é adicionada regularmente na forma comprimida à pressão de reação.

De acordo com a invenção, a fração de acroleína da mistura 2 de partida do gás de reação dessa maneira produzida pode ser, por exemplo, de 3 a 15, freqüentemente de 4 a 10, % por volume ou de 5 a 8% por volume (baseado em cada caso no volume total).

De acordo com a invenção, a relação O_2:acroleína na mistura 2 de partida do gás de reação deve ser $\geq$ 0,5 ou 1. Usualmente, esta relação é $\leq$ 3. Freqüentemente, a relação O_2:acroleína e a mistura 2 de partida do gás de reação é, de acordo com a invenção, de 1 a 2 ou de 1 a 1,5. Freqüentemente, o novo processo é executado com a relação de volume (1 (S.T.P.)) de acroleína para oxigênio para vapor para gás inerte na mistura 2 de partida do gás de reação de 1: (0,5 ou 1 a 3): (0 a 20): (3 a 30), preferivelmente de 1: (1 a 3): (0,5 a 10): (7 a 10).

A pressão de operação no segundo estágio de reação pode ser quer abaixo da pressão atmosférica (por exemplo até 50 kPa) ou acima da pressão atmosférica. Tipicamente, a pressão de operação na segunda zona de reação é, de acordo com a invenção, de 100 a 500, freqüentemente de 100 a 300, kPa. Usualmente, a pressão de reação na segunda zona de reação não excede a 10.000 kPa.

Como no primeiro estágio de reação, o segundo estágio de reação do novo processo pode ser executado na maneira simples em reator de feixe de tubos carregados com catalisadores anulares e conforme descrito, por exemplo, em EP-A 700893.

Na maneira mais simples, isto significa que o catalisador 2 de leito fixo para ser usado de acordo com a invenção está presente nos tubos metálicos do reator de feixe de tubos, e o meio termostático (procedimento de uma zona), por via de regra material salino fundido, é passado em torno dos tubos metálicos. O material salino fundido e a mistura de gás da reação podem ser alimentados em corrente do mesmo sentido ou contracorrente na maneira simples. O meio termostático pode, entretanto, também ser passado

na maneira sinuosa em torno do feixe de tubos, considerado sobre o reator, de modo que, considerado apenas sobre o reator inteiro, existe fluxo em corrente do mesmo sentido ou contracorrente com respeito à direção de fluxo da mistura de gás da reação. A taxa de fluxo do volume do meio termostático (meio de troca de calor) é usualmente tal que o aumento de temperatura (devido à natureza exotérmica da reação) do meio de troca de calor do ponto de entrada dentro do reator ao ponto de saída do reator é de $\geq$ 0 a 10°C, freqüentemente de $\geq$ 2 a 8°C ou de $\geq$ 3 a 6°C. A temperatura do meio de troca de calor na entrada no reator de feixe de tubos é por via de regra de 230 a 300°C, freqüentemente de 245 a 285°C ou de 245 a 265°C. Meios de troca de calor adequados são os meios termostáticos fluidos que foram descritos acima para o primeiro estágio de reação.

Convenientemente, a mistura 2 de partida do gás de reação do leito de catalisador 2 é pré-aquecida à temperatura de reação antes de ser alimentada. Na nova variante do segundo estágio de reação descrito acima, esta é freqüentemente de 230 a 300°C, muitas vezes de 245 a 285°C ou de 245 a 265°C.

Por via de regra, o procedimento de uma zona do primeiro estágio de reação é combinado com o procedimento de uma zona do segundo estágio de reação, cujo fluxo relativo da mistura de gás de reação e o meio termostático sendo escolhido para ser idêntico nos dois estágios.

Entretanto, o segundo estágio de reação do novo processo pode certamente também ser realizado, na maneira correspondente ao primeiro estágio de reação, como duas zonas de reação espacialmente sucessivas C, D, a temperatura da zona de reação C sendo convenientemente de 230 a 270°C e a temperatura da zona D de reação de 250 a 300°C e ao mesmo tempo pelo menos 10°C acima da temperatura da zona C de reação.

A zona C de reação preferivelmente estende à conversão de acroleina desde 65 a 80 mol%. Além do mais, a temperatura da zona C de

reação é vantajosamente de 245 a 260°C. A temperatura da zona D de reação é preferivelmente pelo menos 20°C acima da temperatura da zona C de reação é vantajosamente de 265 a 285°C.

Quanto maior a carga de acroleína escolhida do leito 2 de catalisador no novo processo, maior deve ser a diferença escolhida entre a temperatura da zona C de reação e a temperatura da zona D de reação. Usualmente, entretanto, a diferença de temperatura supramencionada no novo processo não é mais do que 40°C, i.e., a diferença entre a temperatura da zona C de reação e aquela da zona D de reação pode ser, de acordo com a invenção, até 15°C, até 25°C, até 30°C, até 35°C ou até 40°C.

No novo processo, a conversão de acroleína no novo processo pode ser em geral ≥ 92 ou ≥ 94 ou ≥ 96 ou ≥ 98 e freqüentemente ainda ≥ 99 mol%, baseado na passagem única do segundo estágio de reação. A seletividade da formação de ácido acrílico pode ser, por via de regra, ≥ 92 ou ≥ 94 mol%, freqüentemente ≥ 95 ou ≥ 96 ou ≥ 97 mol%, baseado na acroleína convertida.

O novo processo é adequado para cargas de acroleína do leito de catalisador 2 de ≥ 140 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 150 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 160 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 170 l (S.T.P.)/l.h, ou ≥ 175 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 180 l (S.T.P.)/l.h mas também para cargas de acroleína do leito de catalisador 2 de ≥ 185 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 190 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 200 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 210 l (S.T.P.)/l.h e para cargas de ≥ 220 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 230 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 240 l (S.T.P.)/l.h ou ≥ 250 l (S.T.P.)/l.h.

O gás inerte a ser concomitantemente usado de acordo com a invenção no segundo estágio de reação pode compreender ≥ 30 ou ≥ 40 ou ≥ 50 ou ≥ 60 ou ≥ 70 ou ≥ 80 ou ≥ 90 ou ≥ 95% por volume de nitrogênio molecular.

Convenientemente, o gás diluente inerte no segundo estágio de reação no novo processo compreende de 5 a 20% por peso de H_2O

(formado no primeiro estágio de reação) e de 70 a 90% por peso de N_2.

À parte dos componentes estabelecidos nesta publicação, a mistura 2 de partida do gás de reação usualmente não contém essencialmente componentes adicionais.

No caso de cargas de acroleína do segundo catalisador de leito fixo acima de 250 l (S.T.P.)/l.h, a presença de gases diluentes inertes tais como propano, etano, metano, butano, pentano, CO_2, CO, vapor e/ou gases nobres, é recomendado para a mistura 2 de partida do gás de reação. Entretanto, esses gases podem certamente também estar presentes em cargas mais baixas de acroleína. O novo processo geralmente pode ser executado com boa seletividade usando um homogêneo, i.e. quimicamente uniforme, leito de catalisador 2.

No novo processo, a carga de acroleína do segundo catalisador de leito fixo usualmente não excede a 600 l (S.T.P.)/l.h. Tipicamente, as cargas de acroleína do leito 2 de catalisador no novo processo são $\leq$ 300 l (S.T.P.)/l.h, freqüentemente $\leq$ 250 l (S.T.P.)/l.h, sem declínio significante em conversão e seletividade.

Por via de regra, a carga de acroleína do segundo leito de catalisador no novo processo é cerca de 10 l (S.T.P.)/l.h, freqüentemente cerca de 20 ou 25 l (S.T.P.)/l.h, abaixo da carga de propeno no primeiro leito de catalisador. Isto é basicamente devido ao fato de que, no primeiro estágio de reação, tanto a conversão quanto seletividade com respeito a acroleína geralmente não atingem 100%. Além disso, a demanda de oxigênio do segundo estágio de reação é usualmente coberta através do ar. Com a carga de acroleína crescendo, o procedimento de duas zonas descrito é preferido comparado com o procedimento de uma zona executado no segundo estágio de reação.

É digno de nota que, no novo processo, a seletividade da formação de ácido acrílico, balanceado sobre ambos estágios de reação e

baseado no propeno convertido, pode ser por via de regra ≥ 83 mol%, freqüentemente ≥ 85 mol%, ou ≥ 88 mol%, muitas vezes ≥ 90 mol% ou 93 mol%, mesmo nas cargas mais altas de propeno e acroleína.

Catalisadores 2 de leito fixo anular para ser usado de acordo com a invenção que são adequados para a oxidação catalítica de acroleína em fase gasosa no segundo estágio de reação são todos aqueles cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo Mo- e V-.

Tais materiais ativos de óxido de diversos metais adequados são descritos em, por exemplo, US-A 3 775 474, US-A 3 954 855, US-A 3 893 951 e US-A 4 339 355. Também particularmente adequados são os materiais ativos de óxido de diversos metais de EP-A 427 508, DE-A 2 909 671, DE-C 31 51 805, pedido publicado German DE-B 2.626.887, DE-A 43 02 991, EP-A 700 893, EP-A 714 700 e DE-A 19 73 6105. Particularmente preferidos neste contexto são as realizações exemplares de EP-A 714 700 e DE-A 19 73 6105.

Grande número de materiais ativos de óxido de diversos metais adequados para catalisadores de leito fixo 2 pode ser agrupado mediante a fórmula IV

$$Mo_{12}V_aX^1{}_bX^2{}_cX^3{}_dX^4{}_eX^5{}_fX^6{}_gO_n \qquad (IV),$$

em que:

X^1 é W, Nb, Ta, Cr e/ou Ce,

X^2 é Cu, Ni, Co, Fe, Mn e/ou Zn,

X^3 é Sb e/ou Bi,

X^4 é um ou mais metais alcalinos,

X^5 é um ou mais metais alcalino terrosos,

X^6 é Si, Al, Ti e/ou Zr,

a é de 1 a 6,

b é de 0,2 a 4,

c é de 0,5 a 18,

d é de 0 a 40,

e é de 0 a 2,

f é de 0 a 4,

g é de 0 a 40 e

n é o número que é determinado através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em IV.

Realizações preferidas dos óxidos IV de diversos metais ativos são aqueles da fórmula IV em que

X^1 é W, Nb, e/ou Cr,

X^2 é Cu, Ni, Co e/ou Fe,

X^3 é Sb,

X^4 é Na e/ou K,

X^5 é Ca, Sr e/ou Ba,

X^6 é Si, Al, e/ou Ti,

a é de 1,5 a 5,

b é de 0,5 a 2,

c é de 0,5 a 3,

d é de 0 a 2,

e é de 0 a 0,2,

f é de 0 a 1 e

n é o número que é determinado através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em IV.

Óxidos IV muito particularmente preferidos de diversos metais ativos são entretanto aqueles da fórmula V

$$Mo_{12}V_a,Y^1_b,Y^2_c,Y^5_f,Y^6_g,O_n, \qquad (V)$$

em que

Y^1 é W e/ou Nb,

Y^2 é Cu e/ou Ni,

Y^5 é Ca e/ou Sr,

Y^6 é Si e/ou Al,

a' é de 2 a 4,

b' é de 1 a 1,5,

c' é de 1 a 3.

f' é de 0 a 0,5,

g' é de 0 a 8 e

n' é o número que é determinado através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em V.

Os materiais ativos de óxido de diversos metais (IV) adequados de acordo com a invenção são obteníveis na maneira conhecida de per si, por exemplo divulgado em DE-A 4335973 ou em EP-A 714700.

Em princípio, materiais ativos de óxido de diversos metais adequados de acordo com a invenção para catalisadores 2 de leito fixo, em particular aqueles materiais ativos da fórmula IV, podem ser preparados na maneira simples através de produção, a partir de fontes adequadas de seus constituintes elementares, uma mistura seca muito intrínseca, preferivelmente finamente dividida, tendo a composição correspondente a sua estequiometria e calcinação da citada mistura seca a partir de 350 até 600°C. A calcinação pode ser executada quer mediante gás inerte ou mediante atmosfera oxidante, p.ex., ar (mistura de gás inerte ou oxigênio) ou mediante atmosfera redutora (p.ex., mistura de gás inerte e gases redutores, tais como H_2, NH_3, CO, metano e/ou acroleína ou os citados gases redutores por si próprios). A duração de calcinação pode ser desde alguns minutos até algumas horas e usualmente diminui com temperatura crescente. Fontes adequadas dos constituintes elementares dos materiais ativos de óxido de diversos metais IV são aqueles compostos que já são óxidos e/ou aqueles compostos que podem ser convertidos em óxidos através de aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio.

A mistura intrínseca dos compostos de partida para a

preparação de materiais de óxido IV de diversos metais pode ser executada em forma seca ou úmida. Se ela for efetuada em forma seca, os compostos de partida são convenientemente usados na forma de pó finamente dividido e, após mistura e alguma compactação, são submetidos à calcinação. A mistura intrínseca é entretanto preferivelmente executada em forma úmida.

Usualmente, os compostos de partida são misturados um com o outro na forma da solução aquosa e/ou suspensão. Misturas secas intrínsecas particulares são obtidas no processo de mistura descrito quando fontes exclusivamente dissolvidas dos constituintes elementares são usadas como materiais de partida. Solvente preferivelmente usado é água. O material aquoso obtido é a seguir secado, o processo de secagem preferivelmente sendo executado através de secagem com pulverização da mistura aquosa em temperaturas de saída desde 100 até 150°C.

Os materiais de óxido de diversos metais adequados para catalisadores de leito fixo 2, em particular os materiais de óxido de diversos metais da fórmula IV, são usados para o novo processo após formação para dar geometrias de catalisador anular, sendo possível executar a formação antes ou após a calcinação final, em maneira correspondente a aquela no caso de catalisadores de leito fixo 1. Por exemplo, catalisadores não suportados anulares podem ser preparados completamente de maneira análoga a partir da forma de pó do material ativo ou seu material precursor não calcinado através de compactação para fornecer a geometria desejada do catalisador (por exemplo através de extrusão), sendo possível, se requerido, adicionar auxiliares, p.ex., grafita ou ácido esteárico como lubrificantes e/ou auxiliares de moldagem e agentes de reforço, tais como microfibras de vidro, asbestos, carbeto de silício ou titanato de potássio. Geometrias adequadas de catalisador não suportado, conforme estabelecido acima, são cilindros ocos tendo diâmetro externo e comprimento desde 2 até 10 mm. Espessura de parede desde 1 até 3 mm é conveniente.

Certamente, a forma do material ativo pulverulento ou seu material precursor não calcinado pulverulento pode também ser executada através de aplicação a suportes de catalisador inerte pré-formados em anéis. O revestimento dos suportes para a preparação dos catalisadores revestidos é executado por via de regra no recipiente rotativo adequado, conforme divulgado, por exemplo, em DE-A 2909671, EP-A 293859 ou EP-A 714700.

Para revestir os suportes, o material em pó a ser aplicado é convenientemente umedecido e, após a aplicação, é secado novamente, por exemplo por meio de ar quente. A espessura de revestimento do material em pó aplicada ao suporte é convenientemente escolhida para ser de 10 a 1000 μm, preferivelmente 50 a 500 μm, particularmente de preferência de 150 a 250 μm.

Materiais de suporte adequados são aluminas convencionais porosos ou não porosos, sílica, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbeto de silício ou silicatos, tais como silicato de magnésio ou silicato de alumínio. Suportes que têm aspereza de superfície substancial são preferidos. É conveniente usar como suportes cilindros ocos cujo comprimento é de 2 a 10 mm e cujo diâmetro externo é de 4 a 10 mm. A espessura de parede é além do mais usualmente de 1 a 4 mm. Suportes anulares preferivelmente para serem usados de acordo com a invenção têm comprimento de 3 a 6 mm, diâmetro externo de 4 a 8 mm e espessura de parede de 1 a 2 mm. De acordo com a invenção, anéis medindo 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) são particularmente adequados como suportes. A fineza dos materiais de óxido cataliticamente ativos a serem aplicados à superfície do suporte é certamente adaptada à espessura do revestimento desejada (cf. EP-A 714 700).

Certamente, o material ativo de óxido de diversos metais dos catalisadores de leito fixo 2 podem também ser formados em catalisadores anulares suportados.

Materiais ativos de óxido de diversos metais vantajosos a serem usados de acordo com a invenção como catalisadores 2 de leito fixo são além do mais materiais da fórmula VI

$$[D]_p[E]_q \qquad (VI),$$

em que

D é $Mo_{12}V_{a"}Z^1_{b"}Z^2_{c"}Z^3_{d"}Z^4_{e"}Z^5_{f"}Z^6_{g"}O_{x"}$

E é $Z^7_{12}Cu_{h"}Hi_{"}O_{y"}$,

Z^1 é W, Nb, Ta, Cr e/ou Ce,

Z^2 é Cu, Ni, Co, Fe, Mn e/ou Zn,

Z^3 é Sb e/ou Bi,

Z^4 é Li, Na, K, Rb, Cs e/ou H,

Z^5 é Mg, Ca, Sr e/ou Ba,

Z^7 é Mo, W, V, Nb e/ou Ta,

a" é de 1 a 8,

b" é de 0,2 a 5,

c" é de 0 a 23,

d" é de 0 a 50,

e" é de 0 a 2,

f" é de 0 a 5,

g" é de 0 a 50,

h" é de 4 a 30,

i" é de 0 a 20 e

x" e y" são números que são determinados através da valência e freqüência dos elementos diferentes de oxigênio em IV e

p e q são números diferentes de zero, cuja relação p/q é de 160:1 a 1:1,

que são obteníveis através de separadamente pré-formar o material óxido de diversos metais E

$$Z^7_{12}Cu_{h"}H_{i"}O_{y"} \qquad (E),$$

é forma finamente dividida (material de partida 1) e a seguir incorporando o material de partida 1 sólido pré-formado em solução aquosa, suspensão aquosa ou mistura seca finamente dividida de fontes dos elementos Mo, V, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, e Z^6, que contém os elementos supramencionados na estequiometria D

$$Mo_{12}V_{a"}Z^1{}_{b"}Z^2{}_{c"}Z^3{}_{d"}Z^4{}_{e"}Z^5{}_{f"}Z^6{}_{g"} \qquad (D),$$

(material de partida 2), na relação p:q desejada, se requerido secagem da mistura aquosa resultante, e calcinação do material precursor seco assim obtido, em 250 a 600°C, antes ou após ele estar formado para dar a geometria de catalisador desejada.

Os materiais de óxido de diversos metais VI em que o material de partida I é incorporado dentro do material aquoso de partida 2 a $\leq$ 70°C são preferidos. Descrição detalhada da preparação de materiais ativos compreendendo óxido VI de diversos metais está contida, por exemplo, em EP-A 668104, DE-A 19736105 e DE-A 19528646.

Com respeito a forma, as declarações feitas no caso dos materiais ativos compreendendo óxido IV de diversos metais são aplicáveis para materiais ativos compreendendo óxido VI de diversos metais.

Na maneira conveniente para tecnologia de aplicação, o segundo estágio de reação do novo processo é executado no reator de feixe de tubos de duas zonas. Variante preferida do reator de feixe de tubos de duas zonas que pode ser usada de acordo com a invenção para o segundo estágio de reação é divulgada em DE-C 2830765. Entretanto, os reatores de feixe de tubos de duas zonas divulgados em DE-C 251305, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 e DE-A 2903582 são também adequados para execução do segundo estágio de reação do novo processo.

Na maneira simples, isto significa que o catalisador de leito fixo a ser usado de acordo com a invenção está presente nos tubos metálicos do reator de feixe de tubos, e dois meios termostáticos essencialmente

separados espacialmente um do outro, por via de regra materiais salinos fundidos, são passados em redor dos tubos metálicos. A seção de tubo sobre a qual o banho de sal respectivo se estende, representa de acordo com a invenção, a zona de reação.

Na maneira simples, isto significa que o banho C de sal flui em torno daquelas seções dos tubos (a zona C de reação) na qual a reação oxidativa da acroleína (no banho único) acontece até que a conversão de 55 até 85 mol% é atingida, e o banho D de sal flui em redor daquela seção dos tubos (zona D de reação) na qual a reação oxidativa subseqüente da acroleína (na passagem única) acontece até que a conversão de pelo menos 90 mol% é atingida (se requerido, as zonas de reação C, D a serem usadas de acordo com a invenção podem ser seguidas por zonas de reação adicionais que são mantidas em temperaturas individuais).

É conveniente em termos de tecnologia de aplicação se o estágio 2 de reação do novo processo não compreende zonas de reação adicionais, i.e., o banho de sal D flui convenientemente em redor dessa seção dos tubos em que a reação oxidativa subseqüente da acroleína (na passagem única) acontece a uma conversão de $\geq$ 92 mol% ou $\geq$ 94 mol% ou $\geq$ 96 mol% ou $\geq$ 98 mol%, e freqüentemente ainda $\geq$ 99 mol% ou mais.

Usualmente, o começo da zona D de reação é atrás do ponto quente máximo da zona de reação C. A temperatura do ponto quente máximo da zona de reação D é usualmente abaixo da temperatura do ponto quente máximo da zona de reação C

Os dois banhos de sal C, D podem, de acordo com a invenção, ser passados em corrente de mesmo sentido ou contracorrente através do espaço que circunda os tubos de reação, relativo à direção de fluxo da mistura de gás de reação fluindo através dos tubos de reação. De acordo com a invenção, o fluxo de corrente do mesmo sentido pode certamente também ser usado na zona C de reação, e o fluxo contracorrente na zona D de reação (ou

vice versa).

Em todas configurações supramencionadas dentro da zona de reação respectiva, o fluxo transverso pode também ser superposto no fluxo do material salino derretido paralelo aos tubos de reação, de modo que a zona de reação individual corresponde ao reator de feixe de tubos conforme descrito em EP-A 700714 ou em EP-A 700893 e, sobre a seção longitudinal como um todo o fluxo sinuoso do meio de troca de calor resulta através do feixe de tubos de catalisador.

Nos reatores de feixe de tubos supramencionados (como nos reatores de feixe de tubos do procedimento de uma zona), os tubos de catalisador usados são usualmente feitos de aço ferrítico e tipicamente têm espessura de parede de 1 a 3 mm. Seu diâmetro interno é por via de regra de 20 a 30 mm, freqüentemente de 22 a 26 mm. Em termos de tecnologia de aplicação, o número de tubos de catalisador alojados no recipiente de feixe de tubos é convenientemente pelo menos 5000, preferivelmente pelo menos 10.000. Freqüentemente, o número de tubos de catalisador alojados no recipiente de reação é de 15.000 a 30.000. Os reatores de feixe de tubos tendo mais de 40.000 tubos de catalisador tendem a ser exceção. Dentro do recipiente, os tubos de catalisador são usualmente distribuídos homogeneamente, a distribuição sendo convenientemente escolhida de modo que a distância entre os eixos internos centrais de tubos de catalisador adjacentes (i.e., o espaçamento do tubo de catalisador) é de 35 a 45 mm (cf. EP-B 468290).

Meios de troca de calor particularmente adequados são meios de fluido termostáticos. O uso de materiais derretidos de sais, tais como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, ou de metais tendo ponto de fusão baixo, tais como sódio, mercúrio e ligas de vários metais, é particularmente vantajoso.

Por via de regra, em todas configurações supramencionadas

do fluxo nos reatores de feixe de tubos de duas zonas, a velocidade de fluxo dentro das circulações requeridas dos meios de troca de calor é escolhida de modo que a temperatura do meio de troca de calor aumenta do ponto de entrada na zona de reação até o ponto de saída da zona de reação perto de 0 até 15°C, i.e., o ΔT supramencionado pode ser, de acordo com a invenção, de 1 a 10°C ou de 2 a 8°C ou de 2 a 6°C.

No novo procedimento de duas zonas, a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona C de reação é usualmente de 230 a 270°C no segundo estágio de reação. A temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona D de reação é, de acordo com a invenção, usualmente por um lado de 250°C a 300°C e, por outro lado, simultaneamente pelo menos 10°C acima da temperatura do meio de troca de calor que entra na zona C de reação.

Preferivelmente, a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona D de reação é pelo menos 20° acima da temperatura do meio de troca de calor que entra na zona C de reação. A diferença entre as temperaturas ao entrar nas zonas de reação C e D podem por conseguinte ser, de acordo com a invenção, até 15°C, até 25°C, até 30°C, até 35°C ou até 40°C. Usualmente, entretanto, a temperatura supramencionada não é mais do que 50°C. Quanto mais alta a carga escolhida de acroleína do leito de catalisador 2 no novo processo, maior deve ser a diferença entre a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona C de reação e a temperatura do meio de troca de calor ao entrar na zona D de reação. Preferivelmente, a temperatura ao entrar na zona C de reação é de 245 a 260°C e a temperatura ao entrar na zona D de reação é de 265 a 285°C.

No novo processo, as duas zonas de reação C, D podem certamente também ser realizadas em reatores de feixe de tubos espacialmente separados um do outro. Se requerido, o trocador de calor pode também ser montado entre as duas zonas de reação C, D. As duas zonas de

reação C, D podem certamente também ser projetadas como leito fluidizado.

Além disso, no novo processo, também é possível muito geralmente usar leitos de catalisador 2 cuja atividade volume-específica na direção de fluxo da mistura de gás de reação aumenta continuamente, abruptamente ou escalonada (isto pode ser refletido, por exemplo, através de diluição com material inerte ou variação da atividade do óxido de diversos metais).

Os gases diluentes inertes (p.ex., somente propano ou somente metano, etc.) recomendados em EP-A 293224 e em EP-B 257565 também podem ser usados pelo novo procedimento do segundo estágio. Os gases diluentes citados podem, se requerido, também ser combinados com a atividade volume-específica do leito de catalisador 2 reduzindo na direção de fluxo da mistura de gás de reação.

Deve mais uma vez ser aqui salientado que em particular o tipo de reator de feixe de tubos em duas zonas descrito no pedido publicado German DE-B 2.201.528 pode ser usado para execução do segundo estágio de reação do novo processo, cujo tipo de reator proporciona a possibilidade de transferir a parte do meio de troca de calor da zona D de reação para zona C de reação a fim de, se requerido, aquecer a mistura 2 de partida do gás de reação que é muito fria ou gás reciclado frio. Além disso, a característica de feixe de tubos dentro da zona de reação individual pode ser projetada conforme descrito em EP-A 382 098.

O novo processo pode certamente também ser realizado no reator de feixe de tubos de duas zonas conforme descrito, por exemplo, em DE-C 2830765, EP-A 911313 e EP-A 383224, de modo que o primeiro estágio de reação é implementado na primeira zona de reação e o segundo estágio de reação na segunda zona de reação do reator de feixe de tubos de duas zonas.

O novo processo é particularmente adequado para o

procedimento contínuo. É surpreendente que ele permite boas seletividades na formação da produção desejada na passagem única com alta carga dos catalisadores de leito fixo com materiais de partida.

O novo processo não dá o ácido acrílico em forma pura mas a mistura de cujos componentes secundários o ácido acrílico pode ser separado na maneira conhecida de per si (por exemplo através de retificação e/ou cristalização). Acroleína não convertida, e propeno e gás diluente inerte usado e/ou formado no curso da reação podem ser reciclados para oxidação em fase gasosa. Na nova oxidação em fase gasosa de dois estágios que parte de propeno, a reciclagem é convenientemente efetuada dentro do primeiro estágio de oxidação. Se requerido, o novo procedimento pode certamente também ser usado no caso de cargas convencionais de propeno.

Caso contrário, nesta conversão de publicação, seletividade e tempo de residência são definidos como segue, a menos que estabelecido diferentemente:

$$\text{Conversão de material de partida (\%)} = \frac{\text{Número de moles de material de partida convertido}}{\text{Número de moles de material de partida usado}} \times 100$$

$$\text{Seletividade de formação de produto} = \frac{\text{Número de moles de material de partida convertido a produto}}{\text{Número de moles de material partida convertido}} \times 100$$

$$\text{Tempo de residência (seg)} = \frac{\text{Volume de reator vazio preenchido com catalisador (l)}}{\text{Produtividade de mistura de partida do gás de reação (l (S.T.P.)/h)}} \times 3600$$

Exemplos e exemplos comparativos

a) Preparação do novo catalisador de leito fixo 1

1. Preparação do material de partida 1

209,3 kg de ácido túngstico (72,94% por peso de W) foram agitados, um pouco por vez, a 25°C, em 775 kg de solução aquosa de nitrato de bismuto contendo ácido nítrico (11,2% por peso de Bi, de 3 a 5% por peso de ácido nítrico livre; densidade: de 1,22 a 1,27 g/mol). A mistura aquosa resultante foi a seguir agitada durante 2 horas adicionais a 25°C e a seguir secada por pulverização.

A secagem por pulverização foi executada na torre de pulverização em disco rotativo através de processo em correntes de mesmo sentido em temperatura de saída de gás de 300 ± 10°C e a temperatura de saída de gás de 100 ± 10°C. O pó secado por pulverização obtido foi a seguir calcinado em 780 a 810°C (no forno tubular rotativo através do qual o ar fluía (1,54 m^3 de volume interno, 200 m^3 (S.T.P.) de ar/h)). O que é importante com respeito a fixação exata da temperatura de calcinação é que ela é adaptada à composição de fase desejada do produto de calcinação. As fases WO_3 (monoclínico) e $Bi_2W_2O_9$ são desejadas; a presença de γ-Bi_2WO_6 (russelita) é indesejada. Conseqüentemente, se o composto γ-Bi_2WO_6 ainda é detectável após a calcinação na base da reflexão no padrão de difração de raios-x do pó no ângulo de reflexão de $2\theta = 28,4°$ (radiação Cukα), a preparação deve ser repetida e a temperatura de calcinação deve ser aumentada dentro da faixa de temperatura estabelecida até que a reflexão desapareça. O óxido misto calcinado pré-formado dessa maneira obtido foi moído de modo que o valor X_{50} (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Section 3.1.4 ou DIN 66141) das partículas resultantes foi 5 μm. O material moído foi a seguir misturado com 1% por peso (baseado no material moído) de SiO_2 finamente dividido (densidade aparente 150 g/l; valor X_{50} das partículas de SiO_2 foi 10 μm e a área de superfície BET foi 100 m^2/g).

2. Preparação do material de partida 2

Solução A foi preparada através de dissolução de 213 kg de

heptamolibdato de amônio em 600 l de água a 60°C enquanto agitando, e adição de 0,97 kg de solução aquosa de hidróxido de potássio (46,8% por peso de KOH) a 20°C à solução resultante ao mesmo tempo mantendo 60°C e agitando.

Solução B foi preparada através de introdução de 116,25 kg de solução aquosa de nitrato de ferro (14,2% por peso de Fe) em 262,9 kg de solução aquosa de nitrato de cobalto (12,4% por peso de Co) a 60°C. A solução B foi a seguir bombeada continuamente dentro da solução A tomada inicialmente durante um período de 30 minutos ao mesmo tempo mantendo a 60°C. Agitação foi a seguir executada durante 15 minutos a 60°C. Daí em diante, 19,16 kg de sílica gel (46,80% por peso de SiO_2, densidade: de 1,36 a 1,42 g/ml, pH de 8,5 a 9,5, conteúdo de metal alcalino max. 0,5% por peso) foram adicionados à mistura aquosa resultante e a agitação foi a seguir executada durante 15 minutos adicionais a 60°C.

A secagem por pulverização foi a seguir executada em torre de pulverização em disco rotativo através do processo em correntes de mesmo sentido (temperatura de entrada do gás: 400 ± 10°C, temperatura de saída do gás: 140 ± 5°C). O pó resultante secado por pulverização teve perda por ignição de cerca de 30% por peso (3 h a 600°C).

3. Preparação do material ativo óxido de diversos metais

Material de partida 1 foi homogeneamente misturado com o material de partida 2 na quantidade requerida para o material ativo óxido de diversos metais tendo a estequiometria

$$[Bi_2W_2O_9 . 2WO_3]_{0,5}[Mo_{12}Co_{5,5}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1$$

Baseado no material total supramencionado, além de 1,5% por peso de grafita finamente dividida (análise de peneira: min. 50% por peso < 24 μm, máx. 10% por peso > 24 μm e < 48 μm, máx. 5% por peso > 48 μm, área de superfície BET: de 6 a 13 m^2/g) foram misturados homogeneamente. A mistura seca resultante foi comprimida para dar cilindros ocos tendo

comprimento de 3 mm, diâmetro externo de 5 mm e espessura de parede de 1,5 mm e a seguir submetido a tratamento térmico como segue.

Em forno de mufla através do qual o ar fluía (60 l volume interno, 1 l/h de ar por grama de material precursor ativo), o aquecimento foi executado na taxa de aquecimento de 180°C/h, inicialmente de temperatura ambiente (25°C) até 190°C. Esta temperatura foi mantida durante 1 h e a seguir aumentada para 210°C na taxa de aquecimento de 60°C/h. Os 210°C foram sucessivamente mantidos durante 1 h antes de serem aumentados na taxa de aquecimento de 60°C/h para 230°C. Esta temperatura foi igualmente mantida durante 1 h antes dela ser aumentada para 265°C, mais uma vez na taxa de aquecimento de 60°C/h. Os 265°C foram a seguir igualmente mantidos durante 1 h. Daí em diante, o esfriamento foi primeiro executado à temperatura ambiente, e a fase de decomposição foi dessa maneira essencialmente completa. Daí em diante, o aquecimento foi executado na taxa de aquecimento de 180°C/h a 465°C e esta temperatura de calcinação foi mantida durante 4 h. O leito de anéis resultantes de catalisador não suportado formou o novo catalisador de leito fixo 1.

b) Preparação do catalisador novo de leito fixo 2

1. Preparação do material óxido catalíticamente ativo

$Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$

190 g de acetato de cobre (II) monoidratado foram dissolvidos em 2700 g de água para fornecer solução I. 860 g de heptamolibdato de amônio tetraidratado, 143 g de metavanadato de amônio e 126 g de paratungstato de amônio heptaidratado foram dissolvidos em sucessão em 5500 g de água a 95°C para fornecer a solução II. Daí em diante, a solução I foi misturada repentinamente na solução II, e a seguir solução aquosa de NH_3 a 25% de concentração por peso foi adicionada em quantidade suficiente para formar a solução novamente. Esta foi secada por pulverização em temperatura de saída de 110°C. O pó secado por pulverização resultante foi

amassado com 0,25 kg de solução aquosa a 30% por peso de concentração de ácido acético por kg de pó usando o amassador de tipo ZS1-80 da Werner & Pfleiderer, e a seguir secado a 110°C durante 10 h no forno de secagem.

700 g do precursor de catalisador assim obtido foram calcinados em mistura ar/nitrogênio [(200 l de N_2/15 l de ar)/h] em forno tubular rotativo (50 cm comprimento, 12 cm diâmetro interno). Durante a calcinação, o material amassado foi primeiro aquecido continuamente da temperatura ambiente (cerca de 25°C) até 325°C no curso de uma hora. Esta temperatura foi a seguir mantida durante 4 h. O aquecimento foi a seguir executado a 400°C no curso de 15 minutos, esta temperatura foi mantida durante 1 h e o esfriamento foi a seguir efetuado à temperatura ambiente. O material calcinado cataliticamente ativo foi moído para fornecer pó finamente dividido, 50% de cujas partículas passaram através de peneira de tamanho de malha de 1 a 10 μm e cuja fração de partículas tendo dimensão máxima maior do que 50 μm foi menor do que 1%.

2. Preparação de catalisador revestido

28 kg de suportes anulares (7 mm diâmetro externo, 3 mm comprimento, 4 mm diâmetro interno, esteatita, tendo aspereza de superfície Rz de acordo com EP-B 714700 de 45 μm e tendo o volume total de poro, baseado no volume dos suportes, de $\leq$ 1% por volume, fabricante: Caramatec DE) foram introduzidos em panela de revestimento (ângulo de inclinação 90°; Hicoater da Lödige, DE) tendo volume interno de 200 l. A panela de cobertura foi a seguir girada a 16 rpm. 2000 g de solução aquosa consistindo de 75% por peso de H_2O e 25% por peso de glicerol foram pulverizados sobre os suportes por meio de esguicho no curso de 25 minutos. Ao mesmo tempo, 7 kg do óxido cataliticamente ativo em pó provenientes de a) foram continuamente dosados por meio de canal de vibração externo ao cone de pulverização do esguicho atomizador no mesmo período. Durante o revestimento, o pó alimentado foi completamente adsorvido sobre a

superfície dos suportes, e nenhuma aglomeração do material ativo óxido finamente dividido foi observada. Após o final da adição de pó e solução aquosa, ar quente a 110°C foi soprado dentro da panela de revestimento durante 20 minutos na velocidade de 2 rpm. Secagem foi a seguir executada durante 2 horas adicionais a 250°C no leito estacionário (secador em bandeja) mediante ar. Catalisadores anulares revestidos cuja proporção de material óxido ativo foi 20% por peso, baseado no material total, foram revestidos. Espessura de revestimento foi 230 ± 25 μm, tanto sobre a superfície de um suporte quanto sobre a superfície de suportes diferentes. O leito dos anéis de catalisador revestido resultante formou o novo catalisador de leito fixo 2.

c) Preparação de catalisador revestido de leito fixo comparativo esférico 1

1. Preparação de material de partida 1

209,3 kg de ácido túngstico (72,94% por peso de W) foram agitados, um pouco por vês, a 25°C, em 775 kg da solução aquosa de nitrato de bismuto contendo ácido nítrico (11,2% de Bi, de 3 a 5% por peso de ácido nítrico livre; densidade 1,22 a 1,27 g/ml). A mistura aquosa resultante foi a seguir agitada durante 2 horas adicionais a 25°C e a seguir secada por pulverização.

A secagem por pulverização foi executada em torre de pulverização de disco rotativo através do processo de correntes de mesmo sentido na temperatura de entrada de gás de 300 ± 10°C e temperatura de saída de gás de 100 ± 10°C. O pó secado por pulverização obtido foi a seguir calcinado a partir de 780 até 810 °C (em forno tubular rotativo através do qual o ar fluía (1,54 m^3 volume interno, 200 m^3 (S.T.P.) de ar/h)). O que é importante com respeito à exata fixação da temperatura de calcinação é que ela deve ser adaptada à composição de fase desejada do produto de calcinação. As fases WO_3 (monoclínico) e $Bi_2W_2O_9$ são desejadas; a presença de γ-Bi_2WO_6 (russelita) é indesejada. Conseqüentemente, se o composto γ-

Bi_2WO_6 ainda é detectável após a calcinação na base da reflexão no padrão de difração de raios-x do pó no ângulo de reflexão de 2θ = 28,4° (radiação Cukα), a preparação deve ser repetida e a temperatura de calcinação deve ser aumentada dentro da faixa de temperatura estabelecida até que a reflexão desapareça. O óxido misto calcinado pré-formado dessa maneira obtido foi moído de modo que o valor X_{50} (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Section 3.1.4 ou DIN 66141) das partículas resultantes foi 5 μm. O material moído foi a seguir misturado com 1% por peso (baseado no material moído) de SiO_2 finamente dividido (densidade aparente 150 g/l; valor X_{50} das partículas de SiO_2 foi 10 μm, a área de superfície BET foi 100 m^2/g).

2. Preparação do material de partida 2

Solução A foi preparada através de dissolução de 213 kg de heptamolibdato de amônio em 600 l de água a 60°C enquanto agitando, e adição de 0,97 kg de solução aquosa de hidróxido de potássio (46,8% por peso de KOH) a 20°C à solução resultante ao mesmo tempo mantendo 60°C e agitando.

Solução B foi preparada através de introdução de 116,25 kg de solução aquosa de nitrato de ferro (14,2% por peso de Fe) em 262,9 kg de solução aquosa de nitrato de cobalto (12,4% por peso de Co) a 60°C. A solução B foi a seguir bombeada continuamente dentro da solução A tomada inicialmente durante um período de 30 minutos ao mesmo tempo mantendo a 60°C. Agitação foi a seguir executada durante 15 minutos a 60°C. Daí em diante, 19,16 kg de sílica gel (46,80% por peso de SiO_2, densidade: de 1,36 a 1,42 g/ml, pH de 8,5 a 9,5, conteúdo de metal alcalino max. 0,5% por peso) foram adicionados à mistura aquosa resultante e a agitação foi a seguir executada durante 15 minutos adicionais a 60°C.

A secagem por pulverização foi a seguir executada em torre de pulverização em disco rotativo através do processo em contracorrente

(temperatura de entrada do gás: 400 ± 10°C, temperatura de saída do gás: 140 ± 5°C). O pó resultante secado por pulverização teve perda por ignição de cerca de 30% por peso (ignição durante 3 h a 600°C).

3. Preparação do material ativo óxido de diversos metais

O material de partida 1 foi homogeneamente misturado com o material de partida 2 na quantidade requerida para o material ativo óxido de diversos metais tendo a estequiometria

$$[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0,5}[Mo_{12}Co_{5,5}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1.$$

Baseado no material total supramencionado, além de 1,5% por peso de grafita finamente dividida (análise de peneira: min. 50% por peso < 24μm, max. 10% por peso > 24 e < 48 μm, máx. 5% por peso > 48 μm, área de superfície BET: de 6 a 13 m^2/g) foram misturados homogeneamente. A mistura seca resultante foi comprimida para dar cilindros ocos tendo comprimento de 3 mm, diâmetro externo de 5 mm e espessura de parede de 1,5 mm e a seguir submetido a tratamento térmico como segue.

Em forno de mufla através do qual o ar fluía (60 l volume interno, 1 l/h de ar por grama de material precursor ativo), o aquecimento foi executado na taxa de aquecimento de 180°C/h, inicialmente de temperatura ambiente (25°C) até 190°C. Esta temperatura foi mantida durante 1 h e a seguir aumentada até 210°C na taxa de aquecimento de 60°C/h. Os 210°C foram sucessivamente mantidos durante 1 h antes de serem aumentados na taxa de aquecimento de 60°C/h para 230°C. Esta temperatura foi igualmente mantida durante 1 h antes dela ser aumentada para 265°C, mais uma vez na taxa de aquecimento de 60°C/h. Os 265°C foram a seguir igualmente mantidos durante 1 h. Daí em diante, o esfriamento foi inicialmente efetuado à temperatura ambiente, e a fase de decomposição foi dessa maneira essencialmente completa. Daí em diante, o aquecimento foi executado na taxa de aquecimento de 180°C/h para 465°C e esta temperatura de calcinação foi mantida durante 4 h.

O material cataliticamente ativo calcinado foi moído a pó finamente dividido, 50% de cujas partículas passaram através de peneira de tamanho de malha de 1 a 10 μm e cuja proporção de partículas tendo dimensão máxima acima de 50 μm foi menos de 1%.

4. Preparação de catalisador revestido

30 kg de suportes esféricos (4 – 5 mm diâmetro, tendo aspereza de superfície Rz de acordo com EP-B 714700 de 45 μm e tendo volume total de poro, baseado no volume dos suportes, de ≤ 1% por volume, fabricante: Ceramtec DE) foram introduzidos na panela de revestimento (ângulo de inclinação 90°; Hicoater da Lödige, DE) 200 l de volume interno. A panela de revestimento foi a seguir girada em 16 rpm. 2500 g da solução aquosa consistindo de 75% de H_2O e 25% por peso de glicerol foram pulverizados sobre os suportes por meio de esguicho no curso de 25 minutos. Ao mesmo tempo, 13 kg do óxido catalíticamente ativo em pó provenientes de a) foram dosados continuamente por meio do canal de vibração exterior ao cone de pulverização do esguicho atomizador no mesmo período. Durante o revestimento, o pó alimentado foi adsorvido completamente sobre a superfície dos suportes e nenhuma aglomeração do material ativo de óxido finamente dividido foi observada. Após o final da adição de pó e solução aquosa, ar quente a 110°C foi soprado dentro da panela de revestimento durante 20 minutos na velocidade de 2 rpm. Secagem foi a seguir executada durante 2 horas adicionais a 250°C no leito estacionário (secador de bandeja) mediante ar. Catalisadores revestidos esféricos cuja proporção de material ativo de óxido foi 30 %, baseados no material total, foram obtidos. A espessura de revestimento foi 280 ± 25 μm, tanto sobre a superfície de um suporte quanto sobre a superfície de suportes diferentes. O leito das pérolas de catalisador revestidas resultantes formou o catalisador revestido de leito fixo comparativo 1.

d) Preparação do catalisador revestido de leito fixo

comparativo esférico 2

1. Preparação do material óxido catalíticamente ativo

$Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$

190 g de acetato de cobre (II) monoidratado foram dissolvidos em 2700 g de água para fornecer solução I. 860 g de heptamolibdato de amônio tetraidratado, 143 g de metavanadato de amônio e 126 g de paratungstato de amônio heptaidratado foram dissolvidos em sucessão em 5500 g de água a 95°C para fornecer a solução II. Daí em diante, a solução I foi misturada repentinamente na solução II, e a seguir solução aquosa de NH_3 a 25% de concentração por peso foi adicionada em quantidade suficiente para formar a solução novamente. Esta foi secada por pulverização em temperatura de saída de 110°C. O pó secado por pulverização resultante foi amassado com 0,25 kg de solução aquosa a 30% de concentração por peso de ácido acético por kg de pó usando o amassador de tipo ZS1-80 da Werner & Pfleiderer, e a seguir secado a 110°C durante 10 h no forno de secagem.

700 g do precursor de catalisador assim obtido foram calcinados em mistura ar/nitrogênio [(200 l de N_2/15 l de ar)/h] em forno tubular rotativo (50 cm comprimento, 12 cm diâmetro interno). Durante a calcinação, o material amassado foi primeiro aquecido continuamente da temperatura ambiente (cerca de 25°C) até 325°C no curso de 1 hora. Esta temperatura foi a seguir mantida durante 4 h. Daí em diante, o aquecimento foi executado para 400°C no curso de 15 minutos, esta temperatura foi mantida durante 1 h e o esfriamento à temperatura ambiente foi a seguir efetuado.

O material calcinado cataliticamente ativo foi moído para fornecer pó finamente dividido, 50% de cujas partículas passaram através de peneira de tamanho de malha de 1 a 10 μm e cuja proporção de partículas tendo dimensão máxima acima de 50 μm foi menor do que 1%.

2. Preparação de catalisador revestido

30 kg de suportes esféricos (4 – 5 mm diâmetro, esteatita, tendo aspereza de superfície Rz de acordo com EP-B 714700 de 45 µm e tendo volume total de poro, baseado no volume dos suportes, de ≤ 1% por volume, fabricante: Ceramtec DE) foram introduzidos na panela de revestimento (ângulo de inclinação 90°; Hicoater da Lödige, DE) 200 l de volume interno. A panela de revestimento foi a seguir girada em 16 rpm. 1600 g da solução aquosa foram a seguir pulverizados sobre os suportes por meio de esguicho no curso de 25 minutos. Ao mesmo tempo, 5,3 kg do óxido catalíticamente ativo em pó provenientes de a) foram dosados continuamente por meio do canal de vibração exterior ao cone de pulverização do esguicho atomizador no mesmo período. Durante o revestimento, o pó alimentado foi adsorvido completamente sobre a superfície dos suportes e nenhuma aglomeração do material ativo de óxido finamente dividido foi observada. Após o final da adição de pó e solução aquosa, ar quente a 110°C foi soprado dentro da panela de revestimento durante 20 minutos na velocidade de 2 rpm. Catalisadores revestidos esféricos cuja proporção de material ativo de óxido foi 15 % por peso, baseados no material total, foram obtidos. A espessura de revestimento foi 210 ± 5 µm, tanto sobre a superfície de um suporte quanto sobre a superfície de suportes diferentes. O leito das pérolas de catalisador revestidas resultantes formou o catalisador revestido de leito fixo comparativo 2.

e) Preparação do catalisador comparativo de leito fixo cilíndrico não suportado 1

1. Preparação do material de partida 1

209,3 kg de ácido túngstico (72,94% por peso de W) foram agitados a 25°C em 775 kg de solução aquosa de nitrato de bismuto contendo ácido nítrico (11,2% por peso de Bi, de 3 a 5% por peso de ácido nítrico livre; densidade: de 1,2 a 1,27 g/l). A mistura aquosa resultante foi a seguir agitada durante 2 horas adicionais a 25°C e a seguir secada por pulverização.

A secagem por pulverização foi executada na torre de pulverização em disco rotativo através de processo em corrente de mesmo sentido em temperatura de entrada de gás de 300 ± 10°C e a temperatura de saída de gás de 100 ± 10°C. O pó secado por pulverização obtido foi a seguir calcinado em 780 até 810°C (no forno tubular rotativo através do qual o ar fluía (1,54 m^3 de volume interno, 200 m^3 (S.T.P.) de ar/h)). O que é importante com respeito a fixação exata da temperatura de calcinação é que ela é adaptada à composição de fase desejada do produto de calcinação. As fases WO_3 (monoclínico) e $Bi_2W_2O_9$ são desejadas; a presença de γ-Bi_2WO_6 (russelita) é indesejada. Conseqüentemente, se o composto γ-Bi_2WO_6 ainda é detectável após a calcinação na base da reflexão no padrão de difração de raios-x do pó no ângulo de reflexão de $2\theta = 28,4°$ (radiação Cukα), a preparação deve ser repetida e a temperatura de calcinação deve ser aumentada dentro da faixa de temperatura estabelecida até que a reflexão desapareça. O óxido misto calcinado pré-formado dessa maneira obtido foi moído de modo que o valor X_{50} (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Section 3.1.4 ou DIN 66141) das partículas resultantes foi 5 µm. O material moído foi a seguir misturado com 1% por peso (baseado no material moído) de SiO_2 finamente dividido (densidade aparente 150 g/l; valor X_{50} das partículas de SiO_2 foi 10 µm, a área de superfície BET foi 100 m^2/g).

2. Preparação do material de partida 2

Solução A foi preparada através de dissolução de 213 kg de heptamolibdato de amônio em 600 l de água a 60°C enquanto agitando, e adição de 0,97 kg de solução aquosa de hidróxido de potássio (46,8% por peso de KOH) a 20°C à solução resultante ao mesmo tempo mantendo 60°C e agitando.

Solução B foi preparada através de introdução de 116,25 kg de solução aquosa de nitrato de ferro (14,2% por peso de Fe) em 262,9 kg de

solução aquosa de nitrato de cobalto (12,4% por peso de Co) a 60°C. Enquanto mantendo a 60°C, a solução B foi bombeada continuamente dentro da solução A tomada inicialmente durante um período de 30 minutos. Agitação foi a seguir executada durante 15 minutos a 60°C. 19,16 kg de sílica gel (46,80% por peso de SiO_2, densidade: de 1,36 a 1,42 g/ml, pH de 8,5 a 9,5, conteúdo de metal alcalino max. 0,5% por peso) foram adicionados à mistura aquosa resultante e a agitação foi a seguir executada durante 15 minutos adicionais a 60°C.

A secagem por pulverização foi a seguir executada em torre de pulverização em disco rotativo através do processo em contracorrente (temperatura de entrada do gás: 400 ± 10°C, temperatura de saída do gás: 140 ± 5°C). O pó resultante secado por pulverização teve perda por ignição de cerca de 30% por peso (ignição durante 3 h a 600°C).

3. Preparação do material ativo óxido de diversos metais

O material de partida 1 foi homogeneamente misturado com o material de partida 2 na quantidade requerida para o material ativo óxido de diversos metais tendo a estequiometria

$$[Bi_2W_2O_9 . 2WO_3]_{0,5}[Mo_{12}Co_{5,5}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1$$

Baseado no material total supramencionado, além de 1,5% por peso de grafita finamente dividida (análise de peneira: min. 50% por peso < 24 μm), max. 10% por peso > 24 μm e < 48 μm, max. 5% por peso > 48 μm, área de superfície BET: de 6 a 13 m^2/g) foram misturados homogeneamente. A mistura seca resultante foi comprimida para dar cilindros sólidos tendo comprimento de 3 mm e diâmetro externo de 5 mm e a seguir submetida a tratamento térmico como segue.

Em forno de mufla através do qual o ar fluía (60 l volume interno, 1 l/h de ar por grama de material precursor ativo), o aquecimento foi executado na taxa de aquecimento de 150°C/h, inicialmente de temperatura ambiente (25°C) até 180°C. Esta temperatura foi mantida durante 1,5 horas e

a seguir aumentada na taxa de aquecimento de 60°C/h para 200°C. Os 200°C foram sucessivamente mantidos durante 1,5 horas antes de serem aumentados na taxa de aquecimento de 60°C/h para 220°C. Esta temperatura foi igualmente mantida durante 1,5 horas antes dela ser aumentada para 250°C, mais uma vez na taxa de aquecimento de 60°C/h. Os 250°C foram a seguir igualmente mantidos durante 1,5 horas. Daí em diante, o esfriamento foi primeiro efetuado à temperatura ambiente e a fase de decomposição foi dessa maneira essencialmente completa. Daí em diante, o aquecimento foi executado na taxa de aquecimento de 180°C/h para 465°C e esta temperatura de calcinação foi mantida durante 4 h. O leito do catalisador resultante não suportado formou o catalisador comparativo de leito fixo 1 na forma de cilindros sólidos.

f) Preparação do catalisador comparativo de leito fixo 2 na forma de cilindros sólidos

1. Preparação do material óxido catalíticamente ativo

$Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$

190 g de acetato de cobre (II) monoidratado foram dissolvidos em 2700 g de água para fornecer a solução I. 860 g de heptamolibdato de amônio tetraidratado, 143 g de metavanadato de amônio e 126 g de paratungstato de amônio heptaidratado foram dissolvidos em sucessão em 5500 g de água a 95°C para fornecer a solução II. Daí em diante, a solução I foi misturada repentinamente na solução II, e a seguir solução aquosa a 25% de concentração por peso de NH_3 foi adicionada em quantidade suficiente para formar a solução novamente. Esta foi secada por pulverização em temperatura de saída de 110°C. O pó resultante secado por pulverização foi amassado com 0,25 kg de solução aquosa a 30% de concentração por peso de ácido acético por kg de pó usando o amassador de tipo ZS1-80 da Werner & Pfleiderer, e a seguir secado a 110°C durante 10 horas no forno de secagem.

700 g do precursor de catalisador assim obtido foram

calcinados em mistura ar/nitrogênio [(200 l de N_2/15 l de ar)/h] em forno tubular rotativo (50 cm comprimento, 12 cm diâmetro interno). Durante a calcinação, o material amassado foi primeiro aquecido continuamente da temperatura ambiente (cerca de 25°C) até 325°C no curso de 1 hora. Esta temperatura foi a seguir mantida durante 4 horas. Daí em diante, o aquecimento foi executado a 400°C no curso de 15 minutos, esta temperatura foi mantida durante 1 hora e o esfriamento foi a seguir efetuado à temperatura ambiente.

O material calcinado cataliticamente ativo foi moído para fornecer o pó finamente dividido, 50% de cujas partículas passaram através de peneira de tamanho de malha de 1 a 10 μm e cuja proporção de partículas tendo dimensão máxima acima de 50 μm foi menor do que 1%.

Após admissão de 3% por peso (baseado no material ativo) de grafita, o material cataliticamente ativo assim obtido foi comprimido para fornecer cilindros sólidos tendo comprimento de 3 mm e diâmetro externo de 5 mm.

O leito dos catalisadores não suportados resultantes formou o catalisador de leito fixo comparativo 2 na forma de cilindros sólidos.

g) Oxidação catalítica em fase gasosa de propeno a ácido acrílico

1. O primeiro estágio de reação

O primeiro tubo de reação (aço inoxidável V2A; 30 mm diâmetro externo; 2 mm espessura de parede; 26 mm diâmetro interno, comprimento: 439 cm, tendo tubo térmico (4 mm diâmetro externo) centrado no meio do tubo de reação para receber o par térmico com o qual a temperatura no tubo de reação pode ser determinada) foi carregado da base para o topo na aba do suporte de catalisador (44 cm comprimento), primeiro com pérolas de esteatita tendo superfície áspera (de 4 a 5 mm diâmetro; material inerte para aquecimento da mistura de partida do gás de reação 1)

sobre o comprimento de 30 cm e a seguir com catalisador de leito fixo 1 preparado em a) (ou em c) ou em e)) sobre o comprimento de 300 cm, antes da carga ser completada sobre o comprimento de 30 cm com as pérolas de esteatita supramencionadas como leito subseqüente. Os 35 cm restantes de tubo catalisador foram deixados vazios.

Aquela parte do primeiro tubo de reação que tinha sido carregada com sólido foi termostatada por meio de 12 blocos de alumínio fundidos em forma cilíndrica em redor do tubo e cada um tendo o comprimento de 30 cm e sendo aquecido através de fitas de aquecimento elétrico (experimentos comparativos com o tubo de reação correspondente aquecido por meio de banho de sal através do qual nitrogênio foi borbulhado mostrou que o termostático por meio de bloco de alumínio foi capaz de simular a ação termostática por meio de banho de sal). Os primeiros seis blocos de alumínio na direção de fluxo definiram a zona A de reação e os blocos de alumínio restantes definiram a zona B de reação. Aquelas extremidades do tubo de reação que estavam livres de sólidos foram mantidas em 220°C por meio de vapor mediante pressão superatmosférica.

2. O segundo estágio de reação

O segundo tubo de reação (aço inoxidável V2A; 30 mm diâmetro externo; 26 mm espessura de parede; 26 mm diâmetro interno, comprimento: 439 cm, tendo tubo térmico (4 mm diâmetro externo) centrado no meio do tubo de reação para receber o par térmico com o qual a temperatura no tubo de reação pode ser determinada) foi carregado da base para o topo na aba do suporte de catalisador (44 cm comprimento), primeiro com pérolas de esteatita tendo superfície áspera (de 4 a 5 mm diâmetro; material inerte para aquecimento da mistura de partida do gás de reação 2) sobre o comprimento de 30 cm e a seguir com o catalisador de leito fixo preparado em b) (ou em d) ou em f)) sobre o comprimento de 300 cm, antes da carga estar completa sobre o comprimento de 30 cm com as pérolas de

esteatita supramencionadas como leito preliminar. Os 35 cm restantes de tubo catalisador foram deixados vazios.

Aquela parte do segundo tubo de reação que tinha sido carregada com sólido foi termostatada por meio de 12 blocos de alumínio fundidos em forma cilíndrica em redor do tubo e cada um tendo o comprimento de 30 cm e sendo aquecido através de fitas de aquecimento elétrico (experimentos comparativos com o tubo de reação correspondente aquecido por meio de banho de sal através do qual nitrogênio foi borbulhado mostrou que o termostático por meio de bloco de alumínio foi capaz de simular ação termostática por meio de banho de sal). Os primeiros seis blocos de alumínio na direção de fluxo definiram a zona C de reação e os seis blocos restantes de alumínio definiram a zona D de reação. Aquelas extremidades do tubo de reação que estavam livres de sólidos foram mantidas em 220°C por meio de vapor mediante pressão superatmosférica.

3. A oxidação em fase gasosa

O primeiro tubo de reação descrito acima foi alimentado continuamente com a mistura de partida do gás de reação tendo a seguinte composição, a carga e o termostático do primeiro tubo de reação sendo variado:

de 6 a 6,5% por volume de propeno,
de 3 a 3,5% por volume de H_2O,
de 0,3 a 0,5% por volume de CO,
de 0,8 a 1,2% por volume de CO_2,
de 0,025 a 0,04% por volume de acroleína e
de 10,4 a 10,7% por volume de O_2,
a quantidade restante para 100% compreendendo nitrogênio molecular.

Pequena amostra da mistura de gás produzido do primeiro estágio de reação foi tomada na saída do primeiro tubo de reação para a

análise cromatográfica gasosa. Diferentemente, a mistura gasosa produzida foi alimentada diretamente ao estágio subseqüente de oxidação da acroleína (oxidação a ácido acrílico) com introdução de ar a 25°C através de esguicho (estágio de reação 2). Pequena amostra da mistura de gás produzido do estágio de oxidação da acroleína foi igualmente tomada para análise cromatográfica gasosa. Diferentemente, o ácido acrílico foi separado a partir da mistura de gás produzido do segundo estágio de reação na maneira conhecida de per si, e parte do gás residual foi re-usada para carregar o estágio de oxidação do propeno (i.e., como gás de reciclo), que explica o conteúdo de acroleína do gás de alimentação supramencionado e as pequenas variantes na composição de alimentação.

A pressão na entrada do primeiro tubo de reação variou, em função da carga de propeno escolhida, na faixa de 300 a 90 kPa. Um ponto de análise estava também presente na extremidade das zonas de reação A, C. A pressão na entrada do segundo tubo de reação variou, em função da carga de acroleína, na faixa de 200 a 50 kPa.

Os resultados alcançados pelos vários leitos de catalisador como função das cargas escolhidas e do termostato de alumínio escolhido e a alimentação de ar implementada (após o primeiro estágio de reação) são mostrados nas tabelas abaixo (o exemplo superior pode, de acordo com a invenção, também ser executado em reatores tubulares de uma zona na maneira correspondente (i.e. por exemplo com a mesma carga); a temperatura no primeiro estágio deve então convenientemente ser de 320 a 360°C e no segundo estágio de 245 a 275°C; neste contexto, é além disso aconselhável, no primeiro estágio de reação, substituir o leito de 300 cm de catalisador de leito fixo 1 através do leito seguinte estendendo apenas sobre o comprimento de 270 cm:

na direção de fluxo, primeiro a mistura de 65% por volume de catalisador de leito fixo 1 e 35% por volume de anéis de esteatita (diâmetro

externo x diâmetro interno x comprimento = 5 mm x 3 mm x 2 mm) sobre o comprimento de 100 cm e a seguir a mistura de 90% por volume de catalisador de leito fixo 1 e 10% por volume dos anéis de esteatita acima sobre o comprimento de 170 cm;

foi também aconselhável neste contexto, no segundo estágio de reação substituir o leito de 300 cm do catalisador de leito fixo 2 através do leito seguinte de comprimento correspondente:

na direção de fluxo, primeiro a mistura de 70% por volume de catalisador de leito fixo 2 e 30% por volume de anéis de esteatita (diâmetro externo x diâmetro interno x comprimento = 7 mm x 3 mm x 4 mm) sobre o comprimento de 100 cm e a seguir 200 cm de catalisador puro de leito fixo 2).

T_A, T_B, T_C e T_D são as temperaturas dos blocos de alumínio nas zonas de reação A, B, C e D.

C_{PA} é a conversão de propeno na extremidade da zona A de reação.

C_{PB} é a conversão de propeno na extremidade da zona B de reação.

S_{DP} é a seletividade da formação de acroleína e da formação de subproduto de ácido acrílico simultaneamente após o primeiro estágio de reação e baseado em propeno convertido.

C_{AC} é a conversão de acroleína na extremidade da zona C de reação.

C_{AD} é a conversão de acroleína na extremidade da zona D de reação.

C_{PD} é a conversão de propeno na extremidade da zona D de reação.

S_{AA} é a seletividade da formação de ácido acrílico após o segundo estágio de reação e baseado em propeno convertido.

STY_{AA} é o rendimento espaço-tempo de ácido acrílico na saída do segundo tubo de reação.

R é a relação molar de oxigênio molecular para acroleina na mistura de partida do gás de reação 2

M é a quantidade de ar alimentado através do esguicho após o primeiro estágio de reação.

Tabela 1

Leito de catalisador: novo catalisador de leito fixo 1 / novo catalisador de leito fixo 2

Carga de propeno [l (S.T.P.) de propeno/1.h	T_A [°C]	T_B [°C]	C_{PA} (%)	C_{PB} (%)	S_{DP} (%)	M (l (S. T. P.) /h)	R
160	319	329	69,3	94,5	94,4	420	1,39
175	325	336	74,8	94,55	95,5	520	1,49
200	333	344	72,7	94,4	95,5	640	1,54

Carga de acroleina [l (S.T.P.) de acroleina/1.h	T_C [°C]	T_D [°C]	C_{AC} (%)	C_{AD} (%)	C_{PD} (%)	S_{AA} (%)	STY_{AA} (g/l.h)
139	255	276	50,9	99,2	94,4	95,2	228
152	261	277	77,3	99,2	94,5	95,8	255
173	261	281	72,6	99,3	94,4	95,7	291

Tabela 2

Leito de catalisador: catalisador revestido de leito fixo comparativo 1 / catalisador revestido de leito fixo comparativo 2

Carga de propeno [l (S.T.P.) de propeno/1.h	T_A [°C]	T_B [°C]	C_{PA} (%)	C_{PB} (%)	S_{DP} (%)	M (l (S. T. P.) /h)	R
160	342	366	65,2	93,4	93,1	410	1,47
175	350	380	73,1	93,0	92,9	515	1,52
200	360	385	69,7	92,8	92,5	645	1,59

Carga de acroleina [l (S.T.P.) de acroleina/1.h	T_C [°C]	T_D [°C]	C_{AC} (%)	C_{AD} (%)	C_{PD} (%)	S_{AA} (%)	STY_{AA} (g/l.h)
130	255	268	59,1	99,1	93,4	94,3	206
141	263	279	67,2	98,9	93,0	94,0	220
159,6	265	285	69,1	98,7	92,8	93,8	248

Tabela 3

Leito de catalisador: catalisador cilíndrico não suportado de leito fixo comparativo 1 / catalisador cilíndrico não suportado de leito fixo comparativo 2

Carga de propeno [l (S.T.P.) de propeno/1.h	T_A [°C]	T_A [°C]	C_{PA} (%)	C_{PB} (%)	S_{DP} (%)	M (l (S.T.P.) /h)	R
160	304	310	63,4	94,3	89,2	470	1,47
175	308	315	69,3	94,3	90,1	550	1,56
200	310	320	68,2	94,4	89,8	700	1,64

Carga de acroleina [l (S.T.P.) de acroleina/1.h	T_C [°C]	T_D [°C]	C_{AC} (%)	C_{AD} (%)	C_{PD} (%)	S_{AA} (%)	STY_{AA} (g/l.h)
131	250	259	72,3	99,3	94,3	93,1	205
142	254	263	67,3	99,3	94,3	93,3	223
160	258	267	69,2	99,3	94,4	92,8	250

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno a ácido acrílico, caracterizado pelo fato de que a mistura de partida do gás de reação gasosa 1 que compreende propeno, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e o propeno na relação molar O_2: C_3H_6 de ≥ 1 é primeiro passada, no primeiro estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o primeiro catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e/ou tungstênio e bismuto, telúrio, antimônio, estanho e/ou cobre, de tal maneira que a conversão de propeno na passagem única é ≥ 90 mol% e a seletividade associada da formação de acroleína e da formação de subproduto de ácido acrílico simultaneamente é ≥ 90 mol%, a temperatura da mistura gasosa produzida que deixa o primeiro estágio de reação é, se requerido, reduzido através de esfriamento direto e/ou indireto e, se requerido, oxigênio molecular e/ou gás inerte são adicionados à mistura gasosa produzida, e a mistura gasosa produzida, como mistura de partida do gás de reação 2 que compreende acroleína, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e a acroleína na relação molar O_2: C_3H_4O de $\geq 0,5$, é a seguir passada, no segundo estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o segundo catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e vanádio, de tal maneira que a conversão de acroleína na passagem única é $\geq$ 90 mol% e a seletividade da formação de ácido acrílico balanceado sobre ambos estágios de reação é ≥ 80 mol%, baseado em propeno convertido, em que

a) a carga do primeiro catalisador de leito fixo com o propeno contido na mistura de partida do gás de reação 1 é $\geq$ 160 l (S.T.P.) de propeno/l de leito de catalisador. h,

b) a carga do segundo catalisador de leito fixo com a acroleína

contida na mistura de partida do gás de reação 2 é ≥ 140 l (S.T.P.) de acroleína/l de leito de catalisador. h, e

c) tanto a geometria das moldagens de catalisador do primeiro catalisador de leito fixo quanto a geometria das moldagens de catalisador do segundo catalisador de leito fixo são anulares, com a condição de que

- o diâmetro de anel externo é de 2 a 11 mm,
- o comprimento do anel é de 2 a 11 mm e
- a espessura de parede do anel é de 1 a 5 mm.

2. Processo para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno a acroleína e/ou ácido acrílico, caracterizado pelo fato de que a mistura de partida do gás de reação gasosa 1 que compreende propeno, oxigênio molecular e pelo menos um gás inerte e contém o oxigênio molecular e o propeno na relação molar O_2: C_3H_6 de ≥ 1 é passado, no estágio de reação em temperaturas elevadas, sobre o primeiro catalisador de leito fixo cujo material ativo é pelo menos um óxido de diversos metais contendo molibdênio e/ou tungstênio e bismuto, telúrio, antimônio, estanho e/ou cobre, de tal maneira que a conversão de propeno na passagem única é ≥ 90 mol% e a seletividade associada da formação de acroleína e da formação de subproduto de ácido acrílico simultaneamente é ≥ 90 mol%, em que

a) a carga do catalisador de leito fixo com o propeno contido na mistura de partida do gás de reação 1 é ≥ 160 l (S.T.P.) de propeno/l de leito de catalisador. h, e

b) a geometria das moldagens de catalisador do catalisador de leito fixo é anular, com a condição de que

- o diâmetro externo do anel é de 2 a 11 mm,
- o comprimento do anel é de 2 a 11 mm e
- a espessura de parede do anel é de 1 a 5 mm.

RESUMO

"PROCESSOS PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FASE GASOSA DE PROPENO A ÁCIDO ACRÍLICO, E, DE PROPENO A ACROLEÍNA E/OU ÁCIDO ACRÍLICO".

A invenção refere-se ao processo para a oxidação catalítica em fase gasosa de propeno em ácido acrílico no qual a mistura inicial de gás de reação, com a carga de propeno aumentada, é oxidada no primeiro catalisador de leito fixo durante a primeira etapa de reação, e a mistura de gás de produção que contém acroleína e que é da primeira etapa de reação é, mediante carga de acroleína aumentada, subseqüentemente oxidado no segundo catalisador de leito fixo durante a segunda etapa de reação, por meio do qual os corpos formados do catalisador compreendem geometria anular em ambas etapas de reação.