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

(21) **PI0607566-5 A2**

* B R P I 0 6 0 7 5 6 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 01/03/2006
(43) Data da Publicação: 06/04/2010
(RPI 2048)

(51) Int.Cl.:
C07C 57/05 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ALVO ORGÂNICO, E, APARELHO**

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2005 DE 10 2005 009 882.7, 12/04/2005 DE 10 2005 017 050.1, 01/03/2005 US 60/656881, 12/04/2005 US 60/670289, 01/03/2005 US 60/656881, 12/04/2005 DE 10 2005 017 050.1, 12/04/2005 US 60/670289, 01/03/2005 US 60/656881

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): Jochen Petzoldt, Klaus Joachim Müller-Engel, Martin Dieterle, Ulrich Hammon

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006060360 de 01/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/092410de 08/09/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ALVO ORGÂNICO, E, APARELHO. A invenção refere-se a um processo para a produção de um composto alvo orgânico pela realização de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada em um composto precursor orgânico com oxigénio molecular nos percursos de reator de oxidação que são operados em paralelo, e eliminação do composto alvo da mistura dos fluxos de gás de produto em um percurso de reprocessamento. O catalisador alimentado a um dos percursos de oxidação contém uma quantidade parcial de catalisador na qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada em mais que as quantidades parcial de catalisador alimentado para o outro percurso de reator de oxidação.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ALVO ORGÂNICO, E, APARELHO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um processo para a preparação de pelo menos um composto alvo orgânico por:

a) oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular em pelo menos dois sistemas com reator de oxidação que compreendem cargas de catalisador e são operados em paralelo para se obter pelo menos duas corrente gasosas de produto, cada uma compreendendo o composto alvo e cada um se originando de um dos dois sistemas com reator de oxidação, e

b) remoção subseqüente do pelo menos um composto alvo das pelo menos duas correntes gasosas de produto para obter pelo menos uma corrente de produto alvo bruto, em que

c) antes da remoção, misturação das pelo menos duas correntes gasosas de produto, ou, no curso da remoção, misturação de pelo menos duas de quaisquer correntes subseqüentes compreendendo o produto alvo, obtidas na rota das pelo menos duas correntes de mistura de gás de produto com a pelo menos uma corrente de produto alvo bruto são misturadas, e/ou, após a remoção das pelo menos duas correntes gasosas de produto, misturação de qualquer das correntes de produto alvo bruto obtidas no curso da remoção, para formar uma corrente misturada.

Uma oxidação completa de um composto orgânico com oxigênio molecular é entendida aqui como significando que o composto orgânico é convertido com a ação reativa de oxigênio molecular em uma forma tal que todo o carbono compreendido no composto orgânico seja convertido em óxidos de carbono, e todo o hidrogênio compreendido no composto orgânico em óxidos de hidrogênio.

Todas as reações diferentes de um composto orgânico com a ação reativa de oxigênio molecular são combinadas aqui como oxidação parcial de um composto orgânico.

Em outras palavras, o conceito de oxidação parcial neste documento vai, em particular, também compreender amoxidações parciais, que são caracterizadas pela conversão oxidativa parcial do composto orgânico sendo efetuada na presença de amônia.

Em particular, as oxidações parciais devem ser entendidas aqui como sendo aquelas conversões de compostos orgânicos sob a ação reativa de oxigênio molecular em que o composto orgânico a ser oxidado parcialmente (o composto precursor orgânico), no término da conversão, compreende pelo menos mais um átomo de oxigênio em uma forma quimicamente ligada antes de a oxidação parcial ser realizada.

É de conhecimento comum que a oxidação parcial ou heterogeneamente catalisada de uma grande variedade de compostos precursores orgânicos com oxigênio molecular na fase gasosa permite que vários compostos químicos básicos sejam obtidos. Exemplos incluem a conversão de terc-butanol, isobuteno, isobutano, isobutiraldeído ou o metil éter de terc-butanol em metacroleína e/ou ácido metacrílico (cf., por exemplo, DE-A 25 26 238, EP-A 092 097, EP-A 058 927, DE-A 41 32 263, DE-A 41 32 684 e DE-A 40 22 212), a conversão de acroleína em ácido acrílico, a conversão de metacroleína em ácido metacrílico (cf., por exemplo, DE-A 25 26 238), a conversão de o-xileno e/ou naftaleno em anidrido ftálico (cf., por exemplo, EP-A 522 871), de m-xileno em ácido isoftálico, de p-xileno em ácido tereftálico ou dimetil tereftalato, e a conversão de butadieno em anidrido maleico (cf., por exemplo, DE-A 21 06 796 e DE-A 16 24 921), a conversão de n-butano em anidrido maleico (cf., por exemplo, GB-A 1 464 198 e GB 1 291 354), as conversões mencionadas acima para obter os ácidos correspondentes aos anidridos, a conversão de propileno em

acroleína e/ou ácido acrílico (cf., por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão de indanos em, por exemplo, antraquinona (cf., por exemplo, DE-A 20 25 430), a conversão de etileno em óxido de etileno ou de propileno to óxido de propileno (cf., por exemplo, DE-B 12 54 137, DE-A 21 59 346, EP-A 372 972, WO 89/0710, DE-A 43 11 608 e Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie [Textbook de organic chemistry], 17a. edição (1973), Hirzel Verlag, Stuttgart, página 261), a conversão de propileno e/ou acroleína em acrilonitrila (cf., por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão de isobuteno e/ou metacroleína em metacrilonitrila, a desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (cf., por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão de propano em acrilonitrila, ou em acroleína e/ou em ácido acrílico (cf., por exemplo, DE-A 101 31 297, EP-A 1 090 684, EP-A 608 838, DE-A 100 46 672, EP-A 529 853, WO 01/96270 e DE-A 100 28 582), e também as reações de etano para dar ácido acético, de benzeno para dar fenol, e de 1-buteno ou 2-buteno para dar os butanodióis correspondentes, etc.

Uma desvantagem dos processos para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de compostos precursores orgânicos é que os gases de produto resultantes não compreendem o composto orgânico alvo em forma pura, mas, ao invés, como um constituinte de uma mistura que geralmente adicionalmente compreende subprodutos, reagentes não convertidos e gases diluentes inertes (neste documento, um gás diluente que se comporta de forma substancialmente inerte sob as condições de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é entendido como sendo aqueles gases diluentes cujos constituintes, sob as condições da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, cada constituinte visto sozinho, permanecem quimicamente inalterados até uma extensão de mais que 95% em moles, preferivelmente até uma extensão maior que 99% em moles).

O composto alvo tem que ser removido destas misturas de

gases de produto / gás. Para este fim, o composto alvo orgânico é geralmente transferido do gás de produto (mistura de produto gasosa) inicialmente (se apropriado, após o término de resfriamento direto e/ou indireto) para a fase condensada (líquida e/ou sólida) no aparelho adequado para este propósito. Esta transferência pode ser efetuada, por exemplo, por condensação completa ou parcial do gás de produto. Em uma forma de realização, ela é efetuada por condensação fracional (por exemplo, em uma coluna compreendendo partes internas de separação; cf, por exemplo, a DE-A 103 32 758 e a técnica anterior citada aí).

Alternativamente, a transferência para uma fase condensada pode também ser efetuada pelo composto alvo do gás de produto (mistura) resfriado de antemão se apropriado em um aparelho de absorção (por exemplo, em uma coluna de absorção compreendendo partes internas de separação), sendo colocada em um absorvente de líquido adequado (cf., por exemplo, DE-A 103 36 386, US-A 2004/0242826 e a técnica anterior citada aí). A possibilidade também existe de se transferir o composto alvo orgânico do gás de produto (mistura) para a fase condensada por adsorção em materiais de adsorção sólidos ou por congelamento.

A fase condensada compreende o composto alvo (o produto alvo) já pronto na pureza desejada para o outro uso do produto alvo (neste caso, a fase condensada já forma a corrente de produto alvo bruto desejada; o prefixo "bruto" é pretendido para expressar que a corrente de produto alvo bruto, em adição ao composto alvo orgânico, normalmente adicionalmente também compreende pelo menos um constituinte diferente do produto alvo em quantidades analiticamente detectáveis), ou uma pureza maior da corrente de produto alvo bruto é desejada. No último caso, a fase condensada meramente forma uma corrente subseqüente a partir da qual a corrente de produto alvo bruto desejado é obtida em uma maneira conhecida *per se* pela aplicação de outros processos de remoção à jusante (conectados em série).

Tais outros processos de remoção são geralmente processos de extração e/ou separação de retificação conectados em série. Se apropriado, estes podem ser suplementados antes de seu uso ou intermediariamente por remoções de produtos de baixo ponto de ebulição (produtos de baixo ponto de ebulição devem ser entendido como sendo componentes secundários, cujo ponto de ebulição nas condições padrão (25°C, 1 atm), está abaixo do ponto de ebulição do composto alvo). Além disso, os processos de remoção mencionados acima podem ser suportados por processos de remoção de cristalização intermediários. Tais processos de remoção de cristalização podem também formar o único outro processo de purificação da fase condensada. A corrente que compreende o produto alvo transportada de um estágio de purificação (aparelho de purificação) para o próximo estágio de purificação (aparelho de purificação) em cada caso forma uma corrente subseqüente no contexto deste documento. Em geral, a corrente subseqüente obtida em um outro estágio de purificação (aparelho de purificação) de uma corrente subseqüente precedentes compreende o composto alvo orgânico com pureza aumento. Um outro aspecto da preparação de compostos alvo orgânicos através de oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas de compostos precursores orgânicos com oxigênio molecular é que os catalisadores a serem usados nas oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas são normalmente sólidos.

Particularmente, freqüentemente, os catalisadores usados são composições de óxido ou são metais nobres (e.g., Ag). A composição de óxido cataliticamente ativa pode compreender, em adição ao oxigênio, somente o outro elemento ou mais que um outro elemento (composições de óxido multi-elemento). Particularmente, freqüentemente, as composições de óxido cataliticamente ativas usadas são aquelas que compreendem mais que um metal, em particular, metal de transição, elemento. Neste caso, elas são referidas como composições de óxido multimetal. Tipicamente as

composições de óxido multi-elemento não são misturas físicas simples de óxidos dos constituintes elementares, mas, ao invés, misturas heterogêneas de compostos poli complexos destes elementos.

Além disso, as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas, em particular, as mencionadas acima, são realizadas em temperatura elevada (geralmente em poucas centenas de °C, tipicamente de 100 a 600°C).

Como as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas são fortemente exotérmicas, elas são realizadas por razões de remoção de calor, apropriadamente freqüentemente em um leito fluidizado ou em reatores de leito fixo (usualmente isotérmicos), onde elas são dispostas em uma câmara de reação em torno da qual um meio de troca de calor para o propósito de troca de calor indireta é passado (por exemplo, o leito catalítico pode ser disposto como um leito fixo nos tubos de catalisador de um reator de feixe tubular, em torno do qual um material fundido de sal é passado para remoção de calor).

Em princípio, as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas podem também ser realizadas sobre leitos catalíticos dispostos em reatores adiabáticos.

É sabido que a pressão de trabalho (pressão absoluta) em oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas podem ser abaixo de 1 bar, em 1 bar ou acima de 1 bar. Em geral, ela é de 1 a 10 bar, usualmente de 1 a 3 bar.

O pelo menos um composto precursor orgânico é convertido no composto alvo (a reação alvo) durante o tempo de residência da mistura de gás de reação na carga do catalisador através do qual ele é passado.

Devido ao caráter notadamente exotérmico da maior parte das oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas de compostos precursores orgânicos com oxigênio molecular, os parceiros de

reação são tipicamente diluídos com um gás que é substancialmente inerte sob as condições da oxidação parcial catalítica na fase gasosa e é capaz de absorver o calor de reação liberado com sua capacidade térmica.

Um dos gases diluentes inertes mais freqüentemente usados é nitrogênio molecular, que é automaticamente sempre usado quando a fonte de oxigênio usada para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada for ar.

Devido à sua disponibilidade geral, outro gás diluente que é usado em muitos casos é vapor. Em muitos casos, o gás do ciclo pe também usado como o gás diluente inerte (cf., por exemplo, EP-A 1 180 508). De acordo com o acima, o gás diluente inerte usado em muitas oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas de compostos orgânicos consiste de uma extensão de ≥90% em volume, freqüentemente até uma extensão de ≥95% em volume, de N_2, H_2O e/ou CO_2. Os gases diluentes inertes são primeiramente úteis na absorção do calor de reação e também asseguram uma operação segura da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de um composto orgânico pela manutenção da mistura de gás de reação fora da faixa de explosão. Em oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas de compostos orgânicos saturados, hidrocarbonetos saturados, i.e., gases combustíveis, são freqüentemente também usados como gases diluentes inertes.

Em muitos casos, a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada não é realizada em um reator, mas, ao invés, em dois ou mais reatores conectados em série (que podem também se unir sem costura em um invólucro combinado). Ambas as conexões em série de reatores de oxidação e reatores individuais usadas devem ser englobadas neste documento sob o termo "sistema de reator de oxidação". Da mesma maneira, tanto um aparelho único que é usado sozinho para a remoção do pelo menos um composto alvo do gás de produto (mistura) da oxidação parcial como a

conexão em série de tais aparelhos de remoção devem ser referidos neste documento como sistema de remoção. Nem o termo reator de oxidação nem o termo sistema de remoção inclui operação paralela.

Normalmente, uma conexão em série composta de um sistema de reator de oxidação (uma linha de reator) e um sistema de remoção (uma linha de trabalho) então forma um sistema de produção (uma linha de produção) para a preparação de compostos alvos orgânicos por oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular. No sistema de reator de oxidação, a mistura de gás de reação inicial compreendendo pelo menos um composto precursor orgânico, oxigênio molecular e pelo menos um gás diluente inerte conduzido através de pelo menos um leito catalítico fixo em temperatura elevada, e, no sistema de remoção, o composto alvo é removido do gás de produto (mistura) da oxidação parcial como a corrente de produto alvo bruto. Quando o sistema de remoção consistir de uma pluralidade de aparelhos de remoção conectados em série, o gás de produto (mistura) da oxidação parcial forma a corrente alimentada ao primeiro aparelho de remoção do sistema de remoção. A corrente que sai do último aparelho de remoção do sistema de remoção é a corrente de produto alvo bruto e as correntes conduzidas dentro do sistema de remoção à montante até à jusante dos aparelhos de remoção formam, como já estabelecido, neste documento "correntes subseqüentes".

Um sistema de reator de oxidação consistindo de mais que um reator é empregado especialmente quando a oxidação parcial ocorrer em etapas sucessivas. Nestes casos, é freqüentemente apropriado se ajustar o catalisador e as outras condições de reação em uma maneira otimizada para a etapa de reação particular, e realizar a etapa de reação particular em uma zona de reator dedicada ou em um reator dedicado. Em uma maneira típica, tal sistema de reator de oxidação multi-estágio é usado, por exemplo, na

oxidação parcial de propileno em ácido acrílico. Na primeira zona de reação (no primeiro reator, no primeiro estágio de reação), o propileno é oxidado para acroleína, e, na segunda zona de reação (no segundo reator, no segundo estágio de reação), a acroleína é oxidada para ácido acrílico. Em uma maneira correspondente, a preparação de ácido metacrílico, usualmente começando de isobuteno, é geralmente também realizada em duas zonas de reação conectadas em série (em dois reatores conectados em série).

É também possível em um sistema de reator de oxidação que a mistura de gás de reação seja resfriada e/ou suplementada com oxigênio molecular (por exemplo, pela adição de ar) e/ou gás inerte entre dois reatores de oxidação conectados em série. Contudo, ambas as oxidações parciais mencionadas acima podem também ser realizadas em sistemas de reator único, em que as duas zonas de reação conectadas em série e carregadas com catalisadores diferentes são encerradas em um reator único que então usualmente tem duas zonas de temperatura. Quando os catalisadores adequados são usados, ambas as oxidações parciais mencionadas acima podem também ser realizadas em um reator único tendo somente uma zona de temperatura.

Uma conexão em série de uma pluralidade de reatores de oxidação é, em muitos casos, também empregada de forma a, por razões de remoção de calor ou por outras razões (cf. DE-A 199 02 562), espalhar a conversão entre uma pluralidade de reatores conectados em série. Tipicamente, as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas são realizadas em reatores de feixe tubular, por exemplo, no pedido Alemão DE-A 10 2004 025 445.

O sistema de remoção para ácido acrílico preparado por oxidação parcial heterogeneamente catalisada de propano e/ou propileno consiste tipicamente de uma conexão em série de resfriamento direto, absorção, remoção, retificação(ões) e, se apropriado, cristalização(ões) (cf.,

por exemplo, DE-A 103 36 386 e US-A 2004/0242826).

Embora seja comparativamente simples em termos de construção se fornecer um aparelho de remoção para maiores capacidades de produção, os reatores de oxidação encontram limites aqui em um estágio mais precoce. A causa disto é que os oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas ocorrem com exotermicidade notável. Isto leva à tarefa de suficiente remoção de calor não sendo mais controlável com aumento do tamanho da produção de um reator único.

Portanto, é sabido do Process Economics Program Report No. 6C, Acrylic Acids e Acrylic Esters, SRI International, Menlo Park California 94025 (1987), páginas 1 a 40 se prepara ácido acrílico pela operação de duas linhas de reatores em paralelo, dos quais cada um consiste de uma conexão em série de um reator de único estágio (propileno → acroleína) e de um reator de dois estágios (acroleína → ácido acrílico). Isto é também referido como operação paralela de dois arranjos de reator em seqüência. O gás de produto que sai do arranjo de reatores em seqüência é então misturado com o gás de produto que sai do arranjo de reatores em seqüência operados em paralelo para dar uma corrente em mistura e esta corrente em mistura é subseqüentemente conduzida para a remoção do ácido acrílico dentro de somente uma linha de remoção (linha de trabalho) comum a ambas as linhas de reatores. O modo de operação mencionado acima é também recomendado pela Figura 6 da WO 01/96271, e a DE-A 199 02 562 se refere como uma conexão em paralelo clássica e uma vez novamente detalha por meio de exemplos. O documento de SRI mencionado acima foi também parte dos procedimentos de oposição públicos contra as patentes EP-B 700 714 e EP-B 700 893, o oponente está tentando uma vez mais, na US-A 2004/0242826, depositar a conexão em paralelo clássica como uma patente.

Uma desvantagem da conexão em paralelo clássica, em que as cargas do catalisador de ambas as linhas de reator são colocadas em operação

em paralelo e subseqüentemente operadas em paralelo, e, contudo, que tanto a seletividade do produto alvo como a seletividade do subproduto em ambas as linhas de reator se desenvolvem em sincronismo em seu tempo de operação.

Tipicamente, tais tempos de operação de cargas de catalisador para oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas, dependendo do sistema catalítico e oxidação parcial, são desde vários meses até vários anos. A seletividade do composto alvo e do subproduto que se desenvolve em sincronismo durante período de operação de cargas de catalisador de oxidação parcial operadas em paralelo da maneira clássica é desvantajosa pelo fato de que nem a seletividade do produto alvo nem as seletividades de subproduto das cargas de catalisador geralmente permanecem constantes durante os tempos de operação mencionados. Ao invés, em muitos casos, a seletividade do produto alvo diminui com o tempo de operação e a seletividade do subproduto aumenta. Contudo, os casos são também conhecidos em que a seletividade do produto alvo aumenta com o tempo de operação da carga de catalisador e a seletividade do subproduto diminui. O mencionado acima também se aplica quando, como recomendado na EP-A 990 636 e na EP-A 1 106 598, uma tentativa é feita de contra-agir o envelhecimento do leito catalítico por, no curso do tempo de operação do leito catalítico, sob condições de operação substancialmente uniformes, a temperatura de operação do leito catalítico é aumentado gradualmente (que geralmente simultaneamente provoca uma aceleração do processo de envelhecimento) e/ou quando, como recomendado na EP-A 614 872 e na DE-A 103 50 822, a carga do catalisador é regenerada de tempo em tempo. Nem a carga de catalisador parcial recomendada na DE-A 102 32 748 nem a variação na pressão de trabalho recomendada no pedido DE-A 10 2004 025 445 é capaz de remediar o problema mencionado acima de troca na seletividade.

Contudo, tal troca acompanhante na seletividade durante o tempo de operação forma um ônus para a performance da linha de remoção

com o tempo. Quando a seletividade do subproduto for pequena, ela pode ser retida em uma maneira não complicada de forma a alcançar a tarefa de separação em uma maneira satisfatória. Quando a seletividade do subproduto for grande, a linha de remoção tem que ser configurada em uma maneira complicada de forma a alcançar de forma satisfatória a tarefa de separação que é então mais difícil.

Quando a seletividade do subproduto variar com o tempo de operação, a configuração da linha de remoção no caso de operação paralela clássica então tem que ser direcionada para a maior seletividade de subproduto alcançada durante o tempo de operação total de forma a ser capaz de preparar o produto alvo bruto com a pureza requerida durante todo o tempo de operação (até que a carga do catalisador seja mudada). Em outras palavras, a linha de remoção tem que ser configurada com um grau de complexidade muito alto. O último é um ônus econômico. Portanto, é um objeto da presente invenção, por exemplo, fornecer um processo, como descrito no início, para a preparação de pelo menos um composto alvo orgânico por oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular, que tem menos demanda em termos econômicos.

Com isso, um processo foi verificado para preparar pelo menos um composto alvo orgânico por:

a) oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular em pelo menos dois sistemas com reator de oxidação que compreendem cargas de catalisador e são operados em paralelo para se obter pelo menos duas corrente gasosas (mistura) de produto, cada uma compreendendo o composto alvo e cada uma se originando de um dos dois sistemas com reator de oxidação, e

b) remoção subseqüente do pelo menos um composto alvo das

pelo menos duas correntes gasosas de produto para obter pelo menos uma corrente de produto alvo bruto, em que

c) antes da remoção, misturação das pelo menos duas correntes gasosas de produto, ou, no curso da remoção, misturação de pelo menos duas de quaisquer correntes subseqüentes compreendendo o produto alvo, obtidas na rota das pelo menos duas correntes gasosas (mistura) de produto com a pelo menos uma corrente de produto alvo bruto são misturadas, e/ou, após a remoção das pelo menos duas correntes gasosas (mistura) de produto, misturação de qualquer das correntes de produto alvo bruto obtidas no curso da remoção, para formar uma corrente misturada,

em que:

pelo menos uma das cargas catalíticas dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo compreende uma porção de catalisador (baseado na carga do catalisador, preferivelmente pelo menos 20% em peso, ou pelo menos 40% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 80% em peso e, melhor ainda, pelo menos toda a quantidade da carga do catalisador) sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por mais tempo que todas as porções de catalisador da pelo menos uma outra carga de catalisador.

Em geral, o número de sistemas de reator de oxidação (estes são os sistemas de reator de oxidação em que os compostos alvo compreendidos na corrente da mistura foram formados) operados em paralelo na maneira inventiva no processo de acordo com a presente invenção vai ser dois. Contudo, este número pode também ser três, quatro, cinco ou mais. Em adição, os sistemas de reator de oxidação operados em paralelo na maneira da presente invenção no processo de acordo com a presente invenção vão preferivelmente ter o mesmo projeto de reator. Isto significa que eles são preferivelmente projetados para iguais capacidades de produção de produto

alvo e da mesma forma. No caso de reatores de feixe tubular, isto significa que seus tubos de catalisador são geralmente do mesmo tipo e substancialmente no mesmo número. O mesmo se aplica ao princípio de remoção de calor empregado.

Em princípio, os sistemas de reator de oxidação operados em paralelo da maneira inventiva no processo de acordo com a presente invenção podem, contudo, também ser diferentes entre si. Isto é verdade no caso de reatores de feixe tubular, por exemplo, com relação às diferentes propriedades do tubo do catalisador (por exemplo, comprimento, espessura da parede, diâmetro interno, comprimento, material) e com relação ao diferente número de tubos de catalisador. Os sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção podem também ser de um tipo diferente. Em geral, a mistura de gás de carga de sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção vai ser idêntica. Em outras palavras, a composição da mistura de gás de carga e as velocidades espaciais horárias nas cargas de catalisador nos sistemas de reator de oxidação da mistura de gás de carga vão normalmente ser iguais em sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção.

Em outras palavras, é possível, por exemplo, primeiro se obter uma corrente global de mistura de gás de carga inicial compreendendo o pelo menos um composto precursor orgânico e alimentar esta subseqüentemente através de um sistema distribuidor para os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo (por exemplo, aqueles para a preparação da oxidação parcial de ácido acrílico).

Embora, na variante acima, somente um compressor de ar (do qual o ar secundário que pode ser requerido é também retirado) e somente um compressor de gás de ciclo (preferivelmente de acordo com a presente invenção), somente um gás de ciclo permanece na remoção do produto alvo

são empregados para os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo (preferência é dada para compressores radiais de acordo com a DE-A 10353014; a compressão do gás de ciclo e do ar pode ser realizada em dois compressores separados que são acionados com dois motores separados, ou em dois compressores que são acionados com um motor, ou em um único compressor acionado com um motor), é apropriado, de acordo com a presente invenção, se usar um compressor de ar (do qual o ar secundário que pode ser requerido é também retirado) e somente o compressor de gás de ciclo mesmo quando a mistura de gás de reação inicial para cada um dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo é misturada espacialmente separadamente. Neste caso, os gases comprimidos vão ser armazenados, em linhas, alimentados destas para o misturador estático particular, e misturados aí com o composto precursor orgânico sob pressão apropriada para dar a mistura de gás de reação inicial particular para o sistema de reator de oxidação particular.

A entrada dos gases individuais na linha alimentada ao misturador estático é apropriadamente freqüentemente selecionada em uma forma tal que a formação de misturas explosivas seja evitada (no caso de uma oxidação parcial de propileno para, por exemplo, acroleína e/ou ácido acrílico, esta seqüência de entrada pode apropriadamente, por exemplo, ser primeiro gás de ciclo e/ou vapor, então propeno (bruto) e então ar). A mistura de gás de reação inicial individualmente gerada é então alimentada ao sistema de reator de oxidação designado, em cada caso, dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo.

Neste documento, a velocidade espacial horária de um leito catalítico catalisando uma etapa de reação de mistura de gás de reação (inicial) é entendida como sendo a quantidade de mistura de gás de reação (inicial) em normal litros (= Nl;; o volume em litros que seria captado pela quantidade correspondente da mistura de gás de reação (inicial) sob condições

padrão, i.e., a 25C e 1 bar) que é conduzida por hora através de um litro de leito catalítico. A velocidade espacial horária pode também ser baseada somente em um constituinte da mistura de gás de reação (inicial). Neste caso, é a quantidade deste constituinte em Nl/l.h que é conduzida através de um litro do leito catalítico por hora. Os leitos de material inerte puros não estão incluídos no leito catalítico.

O mesmo se aplica à pressão de trabalho e a temperatura de trabalho nos sistemas de reator de oxidação em paralelo de acordo com a presente invenção. Os parâmetros mencionados acima (composição da mistura de gás de carga (para o mesmo composto precursor e o mesmo produto alvo), a velocidade espacial horária nas cargas de catalisador de composto precursor orgânico ou mistura de gás de reação, temperatura de trabalho, pressão de trabalho) podem também, individualmente ou em grupos, ser diferentes entre si. Em termos de seu tipo (i.e., suas propriedades químicas e físicas), a carga de catalisador nos sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção vai freqüentemente ser idêntica (desconsiderando as diferenças causadas por tempos de operação diferentes). Contudo, os sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção podem também ser carregados com catalisadores de tipo diferente.

É essencial para a presente invenção que pelo menos uma das cargas de catalisador relevantes (estas são as cargas de catalisador nas quais os compostos alvo compreendidos na corrente de mistura foram formados) dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção compreende pelo menos uma porção de catalisador sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por um período maior que sobre todas as porções de catalisador da pelo menos uma outra carga de catalisador.

O aspecto inventivo pode ser realizado em uma maneira

simples, por exemplo, pela colocação inicial em operação de pelo menos dois sistemas de reator de oxidação, que têm, por exemplo, uma carga idêntica de catalisador, em paralelo com, por exemplo, a mistura de gás de carga idêntica e sob outras condições de reação idênticas, e os operando por um período prolongado. Quando a seletividade de formação de produto alvo cair com o tempo de operação crescente como um resultado do envelhecimento da carga do catalisador (por exemplo, até um valor que seria proibitivo para a remoção de produto alvo com relação à pureza desejada do produto alvo bruto), o modo de operação inventivo pode ser alcançado, por exemplo, em uma maneira simples submetendo-se uma mudança de catalisador parcial, por exemplo, de acordo com a DE-A 102 32 748, somente em um dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo. Depois, a operação paralela pode ser continuada na maneira inventiva. A remoção do produto alvo é onerada somente com uma seletividade misturada de subproduto e é ainda capaz de produzir o produto alvo bruto com a pureza desejada.

Desta forma, o tempo de vida de tal carga de catalisador, sobre a qual nenhuma alteração de catalisador parcial foi submetida, pode ser significativamente prolongado sem custo adicional e inconveniência. É possível, ao invés de substituir uma porção de uma carga de catalisador com catalisador fresco, também para substituir toda a quantidade desta carga de catalisador com catalisador fresco e subseqüentemente executar de acordo com a presente invenção.

Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, as correntes gasosas de produto (mistura) de pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo na maneira da presente invenção vão ser combinadas para dar uma corrente de mistura antes de sua entrada no primeiro aparelho da remoção de produto alvo. Naturalmente, a remoção do produto alvo no processo de acordo com a presente invenção pode, contudo, inicialmente também ser realizada em paralelo em, por exemplo, uma maneira

correspondente aos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção. Isto pode ser vantajoso quando a remoção de produto alvo consiste de uma pluralidade de aparelhos de separação conectados em série, dos quais somente um é particularmente intensivo em capital ou crítico em outra forma. Pode então ser apropriado de acordo com a presente invenção se projetar a remoção do produto alvo em paralelo até que o aparelho de remoção de custo intensivo (crítico), e somente então se combinarem as correntes subseqüentes compreendendo o produto alvo correspondente para dar uma corrente de mistura de forma a alimentar a corrente de mistura subseqüentemente a somente um aparelho de separação crítica. Além deste aparelho de separação, o projeto em paralelo de qualquer outra remoção de produto alvo é preferivelmente terminado em uma maneira apropriada.

Por outro lado, a remoção de produto alvo no processo de acordo com a presente invenção pode ser projetada em paralelo até a ocorrência das correntes de produto alvo bruto. Neste caso, as correntes de produto alvo bruto são normalmente obtidas de acordo com a presente invenção que têm diferentes teores de impurezas. Embora uma das duas possam satisfazer a especificação de impurezas requerida pelo mercado, a outra corrente de produto alvo bruto possivelmente não satisfaz. Quando as duas correntes de produto alvo bruto são misturadas, uma corrente de produto alvo bruto pode ser obtida, que é na especificação por completo.

Quando três sistemas de reator de oxidação forem operados em paralelo na maneira da presente invenção, é possível, por exemplo, ao invés de se combinar as correntes gasosas de produto (mistura) dos três sistemas, e trabalhar a mistura resultante, também para combinar somente duas das três correntes gasosas de produto (mistura) e as trabalhar em uma mistura. O trabalho da terceira corrente de gás de produto pode ser efetuado separadamente e as duas correntes de produto alvo brutas obtidas podem

subseqüentemente ser misturadas, etc.

Um tempo de operação diferente das cargas de catalisador de pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo também podem ser estabelecidos (por exemplo, também por início de desvio de tempo apropriado das cargas de catalisador frescas) pela operação das cargas de catalisador, constantemente ou sobre um período de programação, em temperaturas diferentes e/ou velocidades espaciais horárias diferentes do composto precursor. Em outras palavras, a medida relevante de acordo com a presente invenção para o tempo de operação de uma carga de catalisador é o tempo no sentido cronométrico somente no caso de condições de operação idênticas e tipo de carga de catalisador idêntico. De outra forma, ela é a quantidade de produto alvo já produzido sobre a carga de catalisador. Quanto mais produto alvo já tiver sido produzido sobre a carga de catalisador, maior é a sua idade percebida. No caso de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de multi-estágio ocorrendo através de pelo menos um intermediário, uma medida que se aplica para o tempo de operação da carga de catalisador sobre a qual o intermediário é formado é correspondentemente a quantidade total de intermediário já produzido sobre esta carga.

No caso de uma preparação de dois estágios de ácido acrílico a partir de propileno, isto seria, para a carga de catalisador do primeiro estágio de reação, por exemplo, a quantidade total de acroleína já formada sobre esta carga de catalisador.

No caso de uma preparação de dois estágios de ácido metacrílico a partir de isobuteno, isto seria, para a carga de catalisador do primeiro estágio de reação, por exemplo, a quantidade total de metacroleína já formada sobre esta carga de catalisador. Para as cargas de catalisador do segundo estágio de reação, a medida correspondente para o período de operação seria a quantidade de ácido acrílico ou ácido metacrílico já formado

sobre a carga de catalisador particular.

Em outras palavras, no caso de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de multi-estágio realizada em pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo, uso já é feito do procedimento inventivo por alguém, após um certo período de operação, substitui pelo menos uma porção da carga de catalisador (preferivelmente, pelo menos 20% em peso, preferivelmente pelo menos 40% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, ou pelo menos 80% em peso e, principalmente, 100% em peso com base na carga de catalisador) com catalisador fresco somente em um único estágio de oxidação do sistema de reator de oxidação relevante e subseqüentemente ocorre também de acordo com a presente invenção. No caso de uma preparação de dois estágios de ácido acrílico a partir de propileno, esta mudança de catalisador parcial ou completa pode ser submetida, por exemplo, somente no estágio de reação de "propileno → acroleína" em um dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo. Ela pode também ser submetida em ambos os estágios de reação em um dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo. De acordo com a presente invenção, é também concebível que a mudança do catalisador parcial ou completa é submetida em um dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo somente no primeiro estágio de reação e no outro dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo somente no segundo estágio de reação.

Quando a seletividade da formação de produto alvo crescer com o tempo de operação crescente da carga de catalisador e somente sua atividade diminui com o tempo de operação crescente, é possível ocorrer em uma maneira correspondente.

Assim, os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação relevantes operados em paralelo podem ser operados com cargas de

catalisador fresco em cada caso inicialmente por um certo tempo sob condições idênticas, e a corrente de mistura das pelo menos duas correntes gasosas de produto pode ser alimentada a um sistema de remoção único. O último pode ser projetado em uma maneira tal que ele inicialmente gere uma corrente de produto alvo bruto com pureza comparativamente baixa na base da seletividade inicialmente alta de formação de subproduto. Por exemplo, esta corrente de produto alvo bruta pode ser ácido acrílico bruto que pode ser usado somente para a preparação de alquil ésteres (por exemplo, butil, metil, etil ou 2-etil-hexil ésteres). Quando uma alteração de catalisador completa ou parcial for subseqüentemente realizada na maneira da presente invenção, uma seletividade de produto alvo média na mistura das pelo menos duas correntes gasosas de produto relevantes, que leva no mesmo sistema de remoção a uma corrente de produto alvo bruto com pureza comparativamente aumentada, será alcançada no outro curso de operação da presente invenção. Por exemplo, esta corrente de produto alvo bruto pode então ser ácido acrílico "glacial" que é adequado para a preparação de ácidos poliacrílicos superabsorventes ou seus sais de sódio.

É também possível se armazenar menos ácido acrílico bruto na especificação inicialmente produzido em um tanque grande e misturá-lo com ácido acrílico bruto subseqüente que preenche a especificação desejada para dar uma quantidade total na especificação de ácido acrílico bruto.

Contudo, uso é também feito do processo de acordo com a presente invenção quando os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação relevantes operados em paralelo são carregados com cargas de catalisador das quais uma forma o composto alvo com seletividade que aumenta sobre o tempo de operação e a outra o composto alvo com seletividade que diminui com o tempo de operação. Desta forma, quantidades diferentes de produto alvo foram formadas nas pelo menos duas cargas de catalisador mesmo após um tempo de operação cronométrico curto e, assim, tempos de operação

"diferentes" das duas cargas de catalisador são assim alcançados no sentido da presente invenção.

No caso de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de multi-estágio da presente invenção de pelo menos um composto precursor orgânico, é vantajoso, de acordo com a presente invenção, com a presente invenção realmente combinar as correntes gasosas de produto dos dois primeiros estágios de reação operados em paralelo para dar uma corrente de mistura (como já é praticado na conexão paralela clássica de DE-A 199 02 562), e usar esta, se apropriado suplementada por gás inerte e/ou oxigênio molecular, para carregar e operar os pelo menos dois primeiros estágios de reação operados em paralelo.

Em princípio, o processo de acordo com a presente invenção é adequado para todas as oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas listadas especificamente no início deste documento. Estes incluem, em particular, também a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propano em ácido acrílico descrito por meio de exemplo nos documentos WO 01/96270, DE-A 103 16 465, DE-A 102 45 585 e DE-A 102 46 119. Os documentos mencionados acima, como US-A 2004/0242826 e DE-A 103 36 386, devem também ser vistos como uma parte integral deste documento. O procedimento da presente invenção é também adequado em princípio para oxidações parciais heterogeneamente catalisadas realizadas em um leito catalítico fluidizado.

Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada da presente invenção de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular pode também ser realizada de acordo com a presente invenção em pelo menos dois reatores de feixe tubular operados em paralelo, dos quais um é operado em co-corrente à mistura de gás de reação vista sobre o reator e o outro em contra-corrente à mistura de gás de reação vista sobre o reator. A última

geralmente leva a um envelhecimento acelerado da carga de catalisador quando, além da direção, a operação é efetuada sob condições de outra forma idênticas.

Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, pelo menos uma das cargas de catalisador relevantes dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo no processo de acordo com a presente invenção deve compreender pelo menos uma porção de catalisador (no caso de oxidação parcial multi-estágio, por exemplo, toda a quantidade de catalisador dos primeiro e/ou segundo estágios de reação, ou porções das cargas de catalisador dos primeiro e/ou segundo estágios de reação) sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por pelo menos 30 dias do calendário, preferivelmente pelo menos 60 dias do calendário ou pelo menos 90 dias do calendário e, mais preferivelmente, pelo menos 120 dias do calendário ou pelo menos 150 dias do calendário, e, mais preferivelmente, pelo menos 180 dias do calendário ou pelo menos 210 ou 240 dias do calendário, mais que sobre todas as porções de catalisador da outra carga de catalisador.

Contudo, os processos da presente invenção são também aqueles em que a diferença do tempo de operação mencionada acima é pelo menos 270, ou pelo menos 300, ou pelo menos 330, ou pelo menos 360, ou pelo menos 400, ou pelo menos 450, ou pelo menos 500, ou pelo menos 550, ou pelo menos 600, ou pelo menos 700, ou pelo menos 800, ou pelo menos 900, ou pelo menos 1000 dias, ou pelo menos 2000 dias, ou pelo menos 3000 dias ou mais. In general, não será mais que três anos ou 1000 dias, usualmente não mais que dois anos ou 750 dias.

Expressado na quantidade total de produto alvo ou intermediário já produzido adicionalmente sobre este pelo menos uma porção do catalisador, o tempo de operação mencionado acima pode ser pelo menos 10^6 kg, ou pelo menos $2 \cdot 10^6$ kg, ou pelo menos $3 \cdot 10^6$ kg, ou pelo menos $4 \cdot 10^6$

kg, ou pelo menos $5 \cdot 10^6$ kg, ou pelo menos $6 \cdot 10^6$ kg, ou pelo menos $7 \cdot 10^6$ kg, ou pelo menos $8 \cdot 10^6$ kg, ou pelo menos $9 \cdot 10^6$ kg ou pelo menos 10^7 kg, ou pelo menos $1.5 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos $2 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos $3 \cdot$ ou $4 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos $5 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos $6 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos $7 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos $8 \cdot 10^7$ kg, ou pelo menos 10^8 kg, ou pelo menos $2 \cdot 10^8$ kg, ou pelo menos $3 \cdot 10^8$ kg, ou pelo menos $4 \cdot 10^8$ kg. Normalmente, a diferença de tempo de operação mencionada acima não vai ser mais que 10^9 kg, usualmente não mais que $0,5 \cdot 10^9$ kg e freqüentemente não mais que 10^8 kg.

É significativo, de acordo com a presente invenção, que mudanças ainda menores na seletividade de formação de subproduto pode tornar ainda mais complicado se obter o produto alvo bruto na especificação. Um exemplo típico é ácido propiônico como um subproduto de ácido acrílico. Para ser vendível no mercado, o ácido acrílico não pode compreender mais que, por exemplo, 800 ppm em peso de ácido propiônico (dependendo do uso final). Os valores limitantes similares se aplicam no caso de ácido acrílico, por exemplo, para formaldeído e ácido acrílico como impurezas de subproduto. Em muitos casos, a seletividade de formação de produto alvo em oxidações parciais em fase gasosa heterogeneamente catalisadas muda dentro dos três meses após o início da carga de catalisador por pelo menos 0,1 ou 0,2 % em moles, ou por pelo menos 0,3 ou 0,5 % em moles, ou por pelo menos 1 % em moles ou por pelo menos 1,5 % em moles, ou por pelo menos 2 % em moles, em alguns casos ainda por pelo menos 3 ou pelo menos 4 ou pelo menos 7 % em moles. A seletividade global da formação do componente secundário muda geralmente dentro do mesmo período correspondentemente em muitos casos de pelo menos 0,1 a 7% em moles e mais.

Com isso, no processo de acordo com a presente invenção, a diferença das pelo menos duas cargas de catalisador relevantes operadas em paralelo na seletividade de formação de produto alvo (e.g., formação de ácido acrílico) pode, por exemplo, ser de até 7 % em moles ou mais (por exemplo

0,1, ou 0,2, ou de 0,3 a 7 % em moles) e a diferença na seletividade global de formação do componente secundário pode ser até 7 % em moles ou mais (por exemplo 0,1, ou 0,2, ou de 0,3 a 7 % em moles).

Contudo, o procedimento da presente invenção é particularmente adequado para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, realizada preferivelmente em um reator de feixe tubular em um estágio, de propeno em acroleína e/ou ácido acrílico, e para os primeiro e segundo estágios de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, realizada em reatores de feixe tubular em dois estágios, de propeno em acroleína e de acroleína em ácido acrílico, como descrito, por exemplo, nos documentos EP-A 700 893, EP-A 700 714, DE-A 199 10 508, DE-A 199 10 506, DE-A 103 51 269, DE-A 103 50 812, DE-A 103 50 822, EP-A 11 59 247, DE-A 103 13 208, DE-A 10 2004 021 764, DE-A 199 48 248, EP-A 990 636, EP-A 11 06 598, DE-A 30 02 829 e DE-A 102 32 482.

O processo de acordo com a presente invenção é adequado para uma oxidação parcial de leito fixo em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno em acroleína especialmente quando os catalisadores usados são aqueles cuja composição ativa é um óxido multi-elemento, que compreende os elementos molibdênio e/ou tungstênio, e também pelo menos um dos elementos bismuto, telúrio, antimônio, estanho e cobre, ou é um óxido multimodal compreendendo os elementos Mo, Bi e Fe. As composições de óxido multimetal do tipo mencionado acima que compreendem Mo, Bi e Fe e são particularmente adequadas de acordo com a presente invenção são, particularmente, as composições de óxido multimetal compreendendo Mo, Bi e Fe que são descritas na DE-A 10 34 4149 e na DE-A 10 34 4264. Estas são, particularmente, também as composições ativas de óxido multimetal da fórmula geral I da DE-A 19 95 5176, as composições ativas de óxido multimetal da fórmula geral I da DE-A 19 94 8523, as composições ativas de

óxido multimetal das fórmulas gerais I, II e III da DE-A 10 10 1695, as composições ativas de óxido multimetal das fórmulas gerais I, II e III da DE-A 19 94 8248 e composições ativas de óxido multimetal das fórmulas gerais I, II e III da DE-A 19 95 5168 e também as composições ativas de óxido multimetal especificadas na EP-A 700 714.

Uma aplicação do processo de acordo com a presente invenção é também adequada quando os catalisadores usados para os pelo menos dois leitos catalíticos fixos a serem usados de acordo com a presente invenção, no caso da oxidação parcial de propeno em acroleína, são os catalisadores de óxido multimetal compreendendo Mo, Bi e Fe são descritos nos documentos DE-A 10 04 6957, DE-A 10 06 3162, DE-C 33 38 380, DE-A 19 90 2562, EP-A 15 565, DE-C 23 80 765, EP-A 807 465, EP-A 279 374, DE-A 33 00 044, EP-A 575 897, US-A 4 438 217, DE-A 19 85 5913, WO 98/24746, DE-A 19 746 210 (aqueles da fórmula geral II), JP-A 91/294 239, EP-A 293 224 e EP-A 700 714. Isto se aplica, em particular, às formas de realização exemplares nestes documentos, e, dentre estas, preferência particular é dada àquelas da EP-A 15565, da EP-A 575 897, da DE-A 19 74 6210 e da DE-A 19 85 5913. Ênfase particular é dada neste contexto a um catalisador de acordo com o exemplo 1c da EP-A 15 565 e também a um catalisador a ser preparado em uma maneira correspondente, mas cuja composição ativa tenha a composição $Mo_{12}Ni_{6.5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0,0065}K_{0,06}Ox \cdot 10\ SiO_2$. Ênfase é dada ao exemplo tendo o número de série e da DE-A 19855913 (estequiometria: $Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1.6}Ox$) como um catalisador de cilindro oco não suportado de geometria 5 mm x 3 mm x 2 mm ou 5 mm x 2 mm x 2 mm (cada diâmetro externo x altura x diâmetro interno) e também ao catalisador de óxido II multimetal não suportado de acordo com o exemplo 1 da DE-A 19 74 6210. Menção deve também ser feita aos catalisadores de óxido multimetal da Patente US-A 4438217. A última é verdadeira em particular quando estes tiverem uma geometria de cilindro oco das dimensões 5,5 mm x 3 mm x

3.5 mm, ou 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 (cada diâmetro externo x altura x diâmetro interno). Da mesma forma, adequados, no contexto da presente invenção, são os catalisadores de óxido multimetal e as geometrias da DE-A 10 10 1695 ou WO 02/062737.

Também muito adequados no contexto da presente invenção são exemplo 1 da DE-A 10046957 (estequiometria: $[Bi_2W_2O_9 \times 2WO_3]_{0,5} \bullet [Mo_{12}Co_{5,6}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1$) como um catalisador de cilindro oco não suportado (anel) de geometria 5 mm x 3 mm x 2 mm ou 5 mm x 2 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno), e também catalisadores revestidos 1, 2 e 3 da DE-A 10063162 (estequiometria: $Mo_{12}Bi_{1,0}Fe_3Co_7Si_{1,6}K_{0,08}$), exceto como catalisadores revestidos anulares de espessura de revestimento apropriada e aplicados em anéis de suporte de geometria 5 mm x 3 mm x 1,5 mm ou 7 mm x 3 mm x 1,5 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

Várias composições ativas de óxido multimetal particularmente adequadas para os catalisadores de uma oxidação parcial de propeno em acroleína no contexto da presente invenção podem ser englobadas pela fórmula geral I

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

em que as variáveis são definidas a seguir:

X^1 = níquel e/ou cobalto,

X^2 = tálio, um metal alcalino e/ou um metal alcalino terroso,

X^3 = zinco, fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério, chumbo e/ou tungstênio,

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

a = de 0,5 a 5,

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

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

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

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

f = de 0 a 10 e

n = um número que é determinado pela valência e pela freqüência dos elementos em I diferentes de oxigênio.

Elas são obteníveis em uma maneira conhecida *per se* (ver, por exemplo, DE-A 4023239) e são costumeiramente conformadas não diluídas para dar esferas, anéis ou cilindros ou então usadas na forma de catalisadores revestidos, i.e., corpos de suporte inertes pré-conformados revestidos com a composição ativa. Será apreciado que elas podem também ser usadas como catalisadores em forma de pó.

Em princípio, as composições ativas da fórmula geral I podem ser preparadas em uma maneira única pela obtenção de uma mistura seca finamente dividida muito íntima tendo uma composição correspondente à sua estequiometria de fontes adequadas de seus constituintes elementares e pela sua calcinação em temperaturas de 350 a 650°C. A calcinação pode ser efetuada sob gás inerte ou sob uma atmosfera oxidativa, por exemplo, ar (mistura de gás inerte e oxigênio) e também sob uma atmosfera redutora (por exemplo, mistura de gás inerte, NH_3, CO e/ou H_2) O tempo de calcinação pode ser desde poucos minutos até poucas horas e tipicamente diminui com a temperatura. As fontes úteis para os constituintes elementares das composições ativas de óxido multimetal I são aqueles compostos que são óxidos e/ou aqueles compostos que podem ser convertidos em óxidos por aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio.

Em adição aos óxidos, tais compostos iniciais úteis incluem, 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 se decompõem e/ou podem ser decompostos ou posterior calcinação para dar compostos que são liberados na forma gasosa podem ser adicionalmente incorporados na mistura seca íntima).

Os compostos iniciais para a preparação de composições ativas de óxido multimetal I podem ser intimamente misturados na forma seca ou úmida. Quando eles forem misturados na forma seca, os compostos iniciais são vantajosamente usados como pós finamente divididos e submetidos à calcinação após a mistura e compactação opcional. Contudo, preferência é dada para a misturação íntima na forma úmida. Costumeiramente, os compostos iniciais são misturados entre si na forma de uma solução e/ou suspensão aquosa. Particularmente, as misturas secas íntimas são obtidas no processo de misturação descrito quando os materiais iniciais forem exclusivamente fontes dos constituintes elementares na forma dissolvida. O solvente usado é preferivelmente água. Subseqüentemente, a composição aquosa obtida é seca, e o processo de secagem é preferivelmente efetuado por secagem por aspersão da mistura aquosa em temperaturas de saída da torre de aspersão de 100 a 150°C.

Tipicamente, as composições ativas de óxido multimetal da fórmula geral I são usadas no leito catalítico fixo não na forma em pó, mas conformado em certas geometrias de catalisador, e a conformação pode ser efetuada antes ou após a calcinação final. Por exemplo, os catalisadores não suportados podem ser preparados da forma de pó da composição ativa ou sua composição precursora não calcinada e/ou parcialmente calcinada por compactação até a geometria de catalisador desejada (por exemplo, por formação de tablete ou extrusão), opcionalmente com a adição de auxiliares, por exemplo, grafita ou ácido esteárico como lubrificantes e/ou auxiliares de conformação e agentes de reforço, tais como microfibras de vidro, asbestos, carbeto de silício ou titanato de potássio. Exemplos de geometrias de catalisador não suportado adequadas são cilindros sólidos ou cilindro ocos

tendo um diâmetro externo e um comprimento de 2 a 10 mm. No caso do cilindro oco, uma espessura de parede de 1 a 3 mm é vantajosa. Será apreciado que o catalisador não suportado pode também ter geometria esférica, e o diâmetro esférico pode ser de 2 a 10 mm.

Uma geometria de cilindro oco particularmente vantajosa é 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo, comprimento, diâmetro interno), em particular no caso de catalisadores não suportados.

Será apreciado que a composição ativa pulverulenta ou sua composição precursora pulverulenta que vai ainda ser calcinada e/ou parcialmente calcinada pode também ser conformada pela aplicação aos suportes de catalisador inertes pré-moldados. O revestimento dos corpos de suporte para produzir os catalisadores revestidos é geralmente pré-formado em um vaso rotativo adequado, como descrito, por exemplo, pelas patentes DE-A 2909671, EP-A 293859 ou EP-A 714700. Para revestir os corpos de suporte, a composição em pó a ser aplicada é umedecida e seca novamente após a aplicação, por exemplo, por meio de ar quente. A espessura de revestimento da composição de pó aplicada ao corpo de suporte é vantajosamente selecionada dentro da faixa de 10 a 1000 μm, preferivelmente dentro da faixa de 50 a 500 μm e, mais preferivelmente, dentro da faixa de 150 a 250 μm. Alternativamente, a composição em pó a ser aplicada pode também ser aplicada aos corpos de suporte diretamente de uma suspensão ou solução desta (por exemplo, em água).

Os materiais de suporte úteis são óxidos de alumínio, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbeto de silício ou silicatos porosos ou não porosos costumeiros, tais como silicato ou silicato de alumínio. Eles geralmente se comportam substancialmente de forma inerte com relação à reação alvo na qual o processo de acordo com a presente invenção no primeiro estágio de reação é baseado. Os corpos de suporte podem ter uma forma regular ou irregular, embora preferência seja dada a

corpos de suporte de forma regular tendo aspereza de superfície distinta, por exemplo, esferas ou cilindros ocos. É adequado se usar suportes esféricos com superfície áspera substancialmente não porosos feitos de esteatita (Steatite C220 de CeramTec) cujo diâmetro é de 1 a 8 mm, preferivelmente de 4 a 5 mm. Contudo, os corpos de suporte adequados também incluem cilindros cujo comprimento é de 2 a 10 mm (e.g., 8 mm) e cujo diâmetro externo é de 4 a 10 mm (e.g., 6 mm). No caso de anéis que são adequados de acordo com a presente invenção como corpos de suporte, a espessura de parede é também tipicamente de 1 a 4 mm. Os corpos de suporte anulares a serem usados com preferência de acordo com a presente invenção têm um comprimento de 2 a 6 mm, um diâmetro externo de 4 a 8 mm e uma espessura de parede de 1 a 2 mm. Também adequados, de acordo com a presente invenção, são anéis da geometria 7 mm × 3 mm × 4 mm ou 5mm x 3mm x 2mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno). Será apreciado que a finura das composições de óxido cataliticamente ativas a serem aplicadas à superfície do corpo de suporte é adaptada à espessura de revestimento desejada (cf. EP-A 714 700).

As composições ativas de óxido multimetal que são particularmente adequadas para a catálise do leito catalítico fixo de uma oxidação parcial de propeno em acroleína no contexto da presente invenção são também composições da fórmula geral 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 as variáveis são definidas a seguir:

Y^1 = somente bismuto ou bismuto e pelo menos um dos elementos telúrio, antimônio, estanho e cobre,

Y^2 = molibdênio ou molibdênio e tungstênio,

Y^3 = um metal alcalino, tálio e/ou samário,

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

Y^5 = ferro ou ferro e pelo menos um dos elementos cromo e cério,

Y^6 = fósforo, arsênio, boro e/ou antimônio,

Y^7 = um metal terra rara, titânio, zircônio, nióbio, tântalo, rênio, rutênio, ródio, prata, ouro, alumínio, gálio, índio, silício, germânio, chumbo, tório e/ou urânio,

a‘ = de 0,01 a 8,

b‘ = de 0,1 a 30,

c‘ = de 0 a 4,

d‘ = de 0 a 20,

e‘ = de > 0 a 20,

f‘ = de 0 a 6,

g‘ = de 0 a 15,

h‘ = de 8 a 16,

x‘,y‘= números que são determinados pela valência e pela freqüência dos elementos em II diferentes de oxigênio e

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

compreendendo regiões tridimensionais da composição química $Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}$, que são delimitadas de seu ambiente local como uma conseqüência de sua diferente composição do seu ambiente local, e cujo diâmetro máximo (maior linha direta que passa através do centro da região e conectando dois pontos na superfície (interface) da região) é de 1nm a 100 µm, freqüentemente de 10 nm a 500 nm ou de 1 µm a 50 ou 25 µm.

As composições ativas de óxido multimetal II particularmente vantajosas são aquelas em que Y^1 é somente bismuto.

Dentre este, preferência é dada àqueles da fórmula geral III

$$[Bi_a Z^2_b O_x]_p \; [Z^2_{12} Z^3_c Z^4_d Fe_e Z^5_f Z^6_g Z^7_h O_y]_q \quad (III)$$

em que as variáveis são definidas a seguir:

Z^2 = molibdênio ou molibdênio e tungstênio,

Z^3 = níquel e/ou cobalto,

Z^4 = tálio, um metal alcalino e/ou um metal alcalino terroso,

Z^5 = fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério e/ou chumbo,

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

Z^7 = cobre, prata e/ou ouro,

a" = de 0,1 a 1,

b" = de 0,2 a 2,

c" = de 3 a 10,

d" = de 0,02 a 2,

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

f' = de 0 a 5,

g" = de 0 a 10,

h" = de 0 a 1,

x",y" = números que são determinados pela valência e pela freqüência dos elementos em III diferentes de oxigênio,

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

e preferência muito particular é dada às composições III em que $Z^2_{b"}$ = (tungstênio)$_{b"}$ e Z^2_{12} = (molibdênio)$_{12}$.

É também vantajoso quando pelo menos 25% em moles (preferivelmente pelo menos 50% em moles e mais preferivelmente pelo menos 100% em moles) da proporção total de $[Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}]_p$ ($[Bi_{a"}Z^2_{b"}O_{x"}]_{p"}$) das composições de óxido multimetal II (composições de óxido multimetal III) adequadas de acordo com a presente invenção nas composições de óxido multimetal II (composições de óxido multimetal III) adequadas de acordo com a presente invenção estão na forma de regiões tridimensionais da composição química $Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}$ $[Bi_{a"}Z^2_{b"}O_{x"}]$, que são delimitadas a partir de

seu ambiente local como uma conseqüência de sua diferentes composição química a partir de seu ambiente local, e cujo diâmetro máximo fica na faixa de 1 nm a 100 μm.

Com relação à conformação, as anotações feitas para os catalisadores de óxido multimetal I se aplicam aos catalisadores de óxido multimetal II.

A preparação de composições ativas de óxido multimetal II é descrita, por exemplo, nas patentes EP-A 575897 e também em DE-A 19855913, DE-A 10344149 e DE-A 10344264.

As composições ativas adequadas para catalisadores de pelo menos um leito catalítico fixo adequado para a oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico no contexto da presente invenção são os óxidos multimetal conhecidos para o tipo de reação que compreendem os elementos Mo e V.

Tais composições ativas de óxido multimetal compreendendo Mo e V podem ser tomadas, por exemplo, das patentes US-A 3775474, US-A 3954855, US-A 3893951, e US-A 4339355, ou EP-A 614872 ou EP-A 1041062, ou WO 03/055835, ou WO 03/057653.

Especialmente adequadas são as composições ativas de óxido multimetal da DE-A 10 32 5487 e também da DE-A 10 325 488.

Também particularmente adequadas como composições ativas para os catalisadores de leito fixo para a oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico no contexto da presente invenção são as composições ativas de óxido multimetal das patentes EP-A 427508, DE-A 29 09 671, DE-C 31 51 805, DE-B 26 26 887, DE-A 43 02 991, EP-A 700 893, EP-A 714 700 e DE-A 19 73 6105. Preferência particular é dada às formas de realização exemplares das patentes EP-A 714 700 e DE-A 19 73 6105.

Várias destas composições ativas de óxido multimetal compreendendo os elementos Mo e V podem ser englobados pela fórmula geral IV

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

em que as variáveis são definidas a seguir:

X^1 = W, Nb, Ta, Cr e/ou Ce,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn e/ou Zn,

X^3 = Sb e/ou Bi,

X^4 = um ou mais metais alcalinos,

X^5 = um ou mais metais alcalinos terrosos,

X^6 = Si, Al, Ti e/ou Zr,

a = de 1 a 6,

b = de 0,2 a 4,

c = de 0,5 a 18,

d = de 0 a 40,

e = de 0 a 2,

f = de 0 a 4,

g = de 0 a 40 e

n = números que são determinados pela valência e pela freqüência dos elementos em IV diferentes de oxigênio.

As formas de realização preferidas entre os óxidos multimetal ativos IV no contexto da presente invenção são aqueles que são englobados pelas seguintes definições das variáveis da fórmula geral IV:

X^1 = W, Nb e/ou Cr,

X^2 = Cu, Ni, Co e/ou Fe,

X^3 = Sb,

X^4 = Na e/ou K,

X^5 = Ca, Sr e/ou Ba,

X^6 = Si, Al e/ou Ti,

a = de 1,5 a 5,

b = de 0,5 a 2,

c = de 0,5 a 3,

d = de 0 a 2,

e = de 0 a 0,2,

f = de 0 a 1 e

n = um número que é determinado pela valência e pela freqüência dos elementos em IV diferentes de oxigênio.

Contudo, os óxidos multimetal IV que são muito particularmente preferidos no contexto da presente invenção são aqueles da fórmula geral V

$$Mo_{12}V_{a'}Y^{1}_{b'}Y^{2}_{c'}Y^{5}_{f'}Y^{6}_{g'}O_{n'} \qquad (V)$$

onde

Y^1 = W e/ou Nb,

Y^2 = Cu e/ou Ni,

Y^5 = Ca e/ou Sr,

Y^6 = Si e/ou Al,

a' = de 2 a 4,

b' = de 1 a 1,5,

c' = de 1 a 3,

f' = de 0 a 0,5

g' = de 0 a 8 e

n' = um número que é determinado pela valência e pela freqüência dos elementos em V diferentes de oxigênio.

As composições ativas de óxido multimetal (IV) são obteníveis em uma maneira conhecida *per se*, por exemplo, descrita na DE-A 43 35 973 ou na EP-A 714 700. Em particular, as composições ativas de óxido multimetal adequadas compreendendo Mo e V no contexto da presente invenção para oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico são também as composições ativas de óxido multimetal da DE-A 10 261 186.

Em princípio, tais composições ativas de óxido multimetal Mo e V, especialmente aquelas da fórmula geral IV, podem ser preparadas em

uma maneira simples pela obtenção de uma mistura seca finamente dividida muito íntima tendo uma composição correspondente à sua estequiometria a partir de fontes adequadas de seus constituintes elementares e a calcinando em temperaturas de 350 a 600°C. A calcinação pode ser realizada sob gás inerte ou sob uma atmosfera oxidativa, por exemplo, ar (mistura de gás inerte e oxigênio), e também sob um atmosfera redutora (por exemplo, misturas de gás inerte e gases redutores, tais como H_2, NH_3, CO, metano e/ou acroleína ou os próprios gases redutores mencionados). O tempo de calcinação pode ser desde poucos minutos até poucas horas e tipicamente diminui com a temperatura. As fontes úteis para os constituintes elementares das composições ativas de óxido multimetal IV incluem aqueles compostos que já são óxidos e/ou aqueles compostos que podem ser convertidos em óxidos por aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio.

Os compostos iniciais para prepara as composições ativas de óxido multimetal IV podem ser intimamente misturados em forma seca ou úmida. Quando eles forem misturados na forma seca, os compostos iniciais são vantajosamente usados como pó finamente dividido e submetidos à calcinação após a misturação e compactação opcional. Contudo, preferência é dada à misturação íntima na forma úmida.

Costumeiramente, os compostos iniciais são misturados entre si na forma de uma solução e/ou suspensão aquosa. Particularmente, as misturas íntimas secas são obtidas no processo de misturação descrito quando os materiais iniciais são exclusivamente fontes dos constituintes elementares na forma dissolvida. O solvente é preferivelmente água. Subseqüentemente, a composição aquosa obtida é seca, e o processo de secagem é preferivelmente efetuado por secagem por aspersão da mistura aquosa em temperaturas de 100 a 150°C.

As composições ativas de óxido multimetal compreendendo Mo e V, especialmente aquelas da fórmula geral IV, podem ser usadas para o

processo de acordo com a presente invenção de uma oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico na forma de pó ou conformado para certas geometrias de catalisador, e a conformação pode ser efetuada antes ou após a calcinação final. Por exemplo, os catalisadores não suportados podem ser preparados da forma de pó da composição ativa ou sua composição precursora não calcinada por compactação até a geometria de catalisador desejada (por exemplo, por formação de tablete ou extrusão), opcionalmente com a adição de auxiliares, por exemplo, grafite ou ácido esteárico como lubrificantes e/ou auxiliares de conformação e agentes de reforço, tais como microfibras de vidro, asbestos, carbeto de silício ou titanato de potássio. Exemplos de geometrias de catalisador não suportado adequadas são cilindros sólidos ou cilindro ocos tendo um diâmetro externo e um comprimento de 2 a 10 mm. No caso do cilindro oco, uma espessura de parede de 1 a 3 mm é vantajosa. Será apreciado que o catalisador não suportado pode também ter geometria esférica, e o diâmetro esférico pode ser de 2 a 10 mm.

Será apreciado que a composição ativa pulverulenta ou sua composição precursora pulverulenta que vai ainda ser calcinada pode também ser conformada pela aplicação aos suportes de catalisador inertes pré-moldados. O revestimento dos corpos de suporte para produzir os catalisadores revestidos é geralmente pré-formado em um vaso rotativo adequado, como descrito, por exemplo, pelas patentes DE-A 2909671, EP-A 293859 ou EP-A 714700.

Para revestir os corpos de suporte, a composição em pó a ser aplicada é umedecida apropriadamente e seca novamente após a aplicação, por exemplo, por meio de ar quente. A espessura de revestimento da composição de pó aplicada ao corpo de suporte é vantajosamente selecionada dentro da faixa de 10 a 1000 μm, preferivelmente dentro da faixa de 50 a 500 μm e, mais preferivelmente, dentro da faixa de 150 a 250 μm.

Os materiais de suporte úteis são óxidos de alumínio, dióxido

de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbeto de silício ou silicatos porosos ou não porosos costumeiros, tais como silicato ou silicato de alumínio. Os corpos de suporte podem ter uma forma regular ou irregular, embora preferência seja dada a corpos de suporte de forma regular tendo aspereza de superfície distinta, por exemplo, esferas ou cilindros ocos. É adequado se usar suportes esféricos com superfície áspera substancialmente não porosos feitos de esteatita, cujo diâmetro é de 1 a 10 mm (e.g., 8 mm), preferivelmente de 4 a 5 mm. Contudo, os corpos de suporte adequados também incluem cilindros cujo comprimento é de 2 a 10 mm e cujo diâmetro externo é de 4 a 10 mm. No caso de anéis que são adequados de acordo com a presente invenção como corpos de suporte, a espessura de parede é também tipicamente de 1 a 4 mm. Os corpos de suporte anulares a serem usados com preferência de acordo com a presente invenção têm um comprimento de 3 a 6 mm, um diâmetro externo de 4 a 8 mm e uma espessura de parede de 1 a 2 mm. Também adequados, de acordo com a presente invenção, são anéis da geometria 7 mm × 3 mm × 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno). Será apreciado que a finura das composições de óxido cataliticamente ativas a serem aplicadas à superfície do corpo de suporte é adaptada à espessura de revestimento desejada (cf. EP-A 714 700).

As composições ativas de óxido multimetal vantajosas compreendendo Mo e V e que devem ser usadas no contexto da presente invenção para uma oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico são também composições da fórmula geral VI

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

em que as variáveis são definidas a seguir:

$D = Mo_{12}V_a{}''Z^1{}_b{}''Z^2{}_c{}''Z^3{}_d{}''Z^4{}_e{}''Z^5{}_f{}''Z^6{}_g{}''O_x{}''$,

$E = Z^7{}_{12}Cu_h{}''H_i{}''O_y{}''$,

Z^1 = W, Nb, Ta, Cr e/ou Ce,

Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn e/ou Zn,

Z^3 = Sb e/ou Bi,

Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs e/ou H,

Z^5 = Mg, Ca, Sr e/ou Ba,

Z^6 = Si, Al, Ti e/ou Zr,

Z^7 = Mo, W, V, Nb e/ou Ta,

a" = de 1 a 8,

b" = de 0,2 a 5,

c" = de 0 a 23,

d" = de 0 a 50,

e" = de 0 a 2,

f" = de 0 a 5,

g" = de 0 a 50,

h" = de 4 a 30,

i" = de 0 a 20 e

x",y" = números que são determinados pela valência e pela freqüência dos elementos em VI diferentes de oxigênio e

p,q = números, cuja relação p/q é de 160:1 a 1:1,

e que são obteníveis pela pré-formação separada de uma composição de óxido multimetal E

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

em forma finamente dividida (composição inicial 1) e subseqüentemente incorporando a composição inicial sólida pré-formada 1 em uma solução aquosa, uma suspensão aquosa ou em uma mistura seca finamente dividida de fontes dos elementos Mo, V, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6 que compreende os elementos mencionados acima na estequiometria D

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

(composição inicial 2) na relação P:q desejada, secagem da misturação aquosa que pode resultar, e calcinação da composição precursora seca resultante antes ou após a secagem em temperaturas de 250 a 600°C para

dar a geometria de catalisador desejada.

Preferência é dada àquelas composições ativas de óxido multimetal VI em que a composição inicial sólida pré-formada 1 é incorporada na composição inicial aquosa 2 em uma temperatura <70°C. Uma descrição detalhada da preparação de catalisadores da composição de óxido multimetal III é compreendida, por exemplo, na EP-A 668104, na DE-A 19736105 e na DE-A 19528646.

Com relação à conformação, as notas feitas para os catalisadores da composição de óxido multimetal IV se aplicam aos catalisadores da composição de óxido multimetal VI.

Outras composições ativas de óxido multimetal compreendendo Mo e V que são vantajosas no contexto descrito são também composições ativas de óxido multi-elemento da fórmula geral VII

$$[A]_p[B]_q[C]_r \qquad (VII)$$

em que as variáveis são definidas a seguir:

$A = Mo_{12}V_aX^1{}_bX^2{}_cX^3{}_dX^4{}_eX^5{}_fX^6{}_gO_x$,

$B = X_1{}^7Cu_hH_iO_y$,

$C = X_1{}^8Sb_jH_kO_z$,

X^1 = W, Nb, Ta, Cr e/ou Ce, preferivelmente W, Nb e/ou Cr,

X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn e/ou Zn, preferivelmente Cu, Ni, Co e/ou Fe,

X^3 = Sb e/ou Bi, preferivelmente Sb,

X^4 = Li, Na, K, Rb, Cs e/ou H, preferivelmente Na e/ou K,

X^5 = Mg, Ca, Sr e/ou Ba, preferivelmente Ca, Sr e/ou Ba,

X^6 = Si, Al, Ti e/ou Zr, preferivelmente Si, Al e/ou Ti,

X^7 = Mo, W, V, Nb e/ou Ta, preferivelmente Mo e/ou W,

X^8 = Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr e/ou Ba, preferivelmente Cu e/ou Zn, more preferivelmente Cu,

a = de 1 a 8, preferivelmente de 2 a 6,

b = de 0,2 a 5, preferivelmente de 0.5 a 2,5

c = de 0 a 23, preferivelmente de 0 a 4,

d = de 0 a 50, preferivelmente de 0 a 3,

e = de 0 a 2, preferivelmente de 0 a 0.3,

f = de 0 a 5, preferivelmente de 0 a 2,

g = de 0 a 50, preferivelmente de 0 a 20,

h = de 0,3 a 2,5, preferivelmente de 0,5 a 2, more preferivelmente de 0,75 a 1,5,

i = de 0 a 2, preferivelmente de 0 a 1,

j = de 0,1 a 50, preferivelmente de 0,2 a 20, more preferivelmente de 0.2 a 5,

k = de 0 a 50, preferivelmente de 0 a 20, more preferivelmente de 0 a 12,

x,y,z = números que são determinados pela valência e pela freqüência dos elementos em A, B, C diferentes de oxigênio e

p, q = números positivos

r = 0 ou um número positivo, preferivelmente um número positivo, onde a relação p/(q+r) = de 20:1 a 1:20, preferivelmente de 5:1 a 1:14 e more preferivelmente de 2:1 a 1:8 e, no caso em que r é um número positivo, a relação q/r = de 20:1 a 1:20, preferivelmente de 4:1 a 1:4, more preferivelmente de 2:1 a 1:2 e mais preferivelmente 1:1,

que compreende a fração $[A]_p$ na forma de regiões tridimensionais (fases) A da composição química

$$A : Mo_{12}VaX^1{}_bX^2{}_cX^3{}_dX^4{}_eX^5{}_fX^6{}_gO_x,$$

a fração $[B]_q$ na forma de regiões tridimensionais (fases) B da composição química

$$B : X_1{}^7Cu_hH_iO_y \text{ e}$$

a fração $[C]_r$ na forma de regiões tridimensionais (fases) C da composição química

$$C : X_1^8Sb_jH_kO_z,$$

onde as regiões A, B e, quando presente, C são distribuídas entre si como em uma mistura de A finamente dividido, B finamente dividido, e, quando presente, C finamente dividido, e onde todas as variáveis devem ser selecionadas dentro das faixas predefinidas com a condição de que a fração molar no elemento Mo na quantidade total de todos os elementos na composição ativa de óxido multi-elemento VII diferentes de oxigênio seja de 20% em moles até 80% em moles, a relação molar de Mo presente nas composições cataliticamente ativas de óxido multi-elemento VII a V presentes na composição cataliticamente ativa de óxido multi-elemento VII, Mo/V, é de 15:1 a 1:1, a relação Mo/Cu molar correspondente é de 30:1 a 1:3 e a relação Mo/(quantidade total de W e Nb) correspondente é de 80:1 a 1:4.

No contexto da presente invenção, as composições ativas de óxido multi-elemento VII são aquelas cujas regiões A têm uma composição dentro do seguinte padrão estequiométrico da fórmula geral VIII:

$$Mo_{12}V_aX^1{}_bX^2{}_cX^5{}_fX^6{}_gO_x \qquad \text{(VIII)}$$

onde

X^1 = W e/ou Nb,

X^2 = Cu e/ou Ni,

X^5 = Ca e/ou Sr,

X^6 = Si e/ou Al,

a = de 2 a 6,

b = de 1 a 2,

c = de 1 a 3,

f = de 0 a 0,75,

g = de 0 a 10, e

x = um número que é determinado pela valência e pela freqüência dos elementos em VIII diferentes de oxigênio.

O termo "fase" usado em conexão com as composições ativas

de óxido multimetal VIII significa regiões tridimensionais cuja composição química é diferente daquela de seu ambiente. As fases não são necessariamente homogêneas em raio x. Em geral, a fase A forma uma fase contínua em que as partículas da fase B e, quando presente, C, são dispersadas.

As fases finamente divididas B e, quando presente, C, vantajosamente consistem de partículas cujo maior diâmetro, i.e., linha mais longa através do centro das partículas e conectando dois pontos na superfície das partículas, é até 300 μm, preferivelmente de 0,1 a 200 μm, mais preferivelmente de 0,5 a 50 μm e, mais preferivelmente, de 1 a 30 μm. Contudo, as partículas tendo um maior diâmetro de 10 a 80 μm ou de 75 a 125 μm são também adequadas.

Em princípio, as fases A, B e, quando presente, C podem estar em forma amorfa e/ou cristalina nas composições ativas de óxido multi-elemento VII.

As misturas secas íntimas nas quais as composições ativas de óxido multi-elemento da fórmula geral VII são baseadas e que são subseqüentemente tratadas termicamente para convertê-las em composições ativas podem ser obtidas, por exemplo, como descrito nos documentos WO 02/24327, DE-A 4405514, DE-A 4440891, DE-A 19528646, DE-A 19740493, EP-A 756894, DE-A 19815280, DE-A 19815278, EP-A 774297, DE-A 19815281, EP-A 668104 e DE-A 19736105.

O princípio básico de preparação de misturas secas íntimas cujo tratamento térmico leva às composições ativas de óxido multi-elemento da fórmula geral VII é realizar, em forma finamente dividida, separadamente ou combinadas, pelo menos uma composição de óxido multi-elemento B ($X_1^7Cu_hH_iO_y$) como a composição inicial 1 e, quando apropriado, uma ou mais composições ativas de óxido multi-elemento C ($X_1^8Sb_jH_kO_z$) como a composição inicial 2, e subseqüentemente contatar intimamente, na relação

desejada (correspondente à fórmula geral VII), as composições iniciais 1 e, quando apropriado, 2 como uma mistura que compreende fontes dos constituintes elementares da composição de óxido multi-elemento A

$$Mo_{12}V_aX_b^1X_c^2X_d^3X_e^4X_f^5X_g^6O_x \qquad (A)$$

em uma composição correspondente à estequiometria A, e opcionalmente para secar a mistura íntima resultante.

O contato íntimo dos constituintes das composições iniciais 1 e, quando apropriado, 2 com a mistura compreendendo as fontes dos constituintes elementares da composição de óxido multi-elemento A (composição inicial 3) pode ser efetuada na forma seca ou úmida. No último caso, cuidado tem que ser tomado meramente que as fases pré-formadas (cristalitos) B e, quando apropriado, C não entram em solução. E um meio aquoso, a última é usualmente assegurada em valores de pH que não se afastam muito de 7 e em temperaturas que não são excessivas. Quando o contato íntimo é efetuado na forma úmida, há normalmente uma secagem final para dar a mistura seca íntima a ser termicamente tratada de acordo com a presente invenção (por exemplo, por secagem por aspersão). No caso de misturação a seco, tal massa seca é obtida automaticamente. Será apreciado que as fases B e, quando apropriado, C pré-formadas em forma finamente dividida podem também ser incorporadas em uma mistura reconformável plasticamente que compreende as fontes dos constituintes elementares da composição de óxido multimetal A, como recomendado pela DE-A 10046928. O contato íntimo dos constituintes das composições iniciais 1 e, quando apropriado, 2 com as fontes da composição de óxido multi-elemento A (composição inicial 3) pode também ser efetuado como descrito na DE-A 19815281.

O tratamento térmico para se obter a composição ativa e a conformação pode ser efetuada como descrito para as composições ativas de óxido multimetal IV a VI.

Muito geralmente, os catalisadores da composição ativa de óxido multimetal IV a VII podem vantajosamente ser preparados de acordo com o ensinamento da DE-A 103 25 487 ou DE-A 103 25 488.

A performance de um estágio de reação (dentro de uma linha de reator de oxidação do processo de acordo com a presente invenção) de propeno para acroleína pode ser realizada com os catalisadores descritos como adequados para o leito catalítico fixo em questão, na maneira mais simples e apropriadamente de um ponto de vista de aplicação, em um reator de feixe tubular carregado com os catalisadores de leito catalítico fixo, como descrito, por exemplo, na EP-A 700 714 ou DE-A 4 431 949 ou WO 03/057653, ou WO 03/055835, ou WO 03/059857, ou WO 03/076373.

Em outras palavras, na maneira mais simples, o leito catalítico fixo é disposto nos tubos de metal uniformemente carregados de um reator de feixe tubular e um meio de aquecimento (método de uma zona), geralmente um material fundido de sal, é conduzido em torno dos tubos metálicos. O material fundido de sal (meio de aquecimento) e a mistura de gás de reação podem ser conduzidos em co-corrente ou contra-corrente simples. Contudo, o meio de aquecimento (o material fundido de sal) pode também ser conduzido em torno do feixe tubular em uma maneira em meandros vista sobre o reator, de forma que, somente visto sobre todo o reator, haja uma co-corrente ou contra-corrente à direção de fluxo da mistura de gás de reação. A vazão de volume do meio de aquecimento (meio de troca de calor) é tal que o aumento de temperatura (causado pela exotermicidade da reação) do meio de troca de calor do ponto de entrada no reator até o ponto de saída do reator é de 0 a 10°C, freqüentemente de 2 a 8°C, freqüentemente de 3 a 6°C. A temperatura de entrada do meio de troca de calor no reator de feixe tubular é geralmente de 250 a 450°C, freqüentemente de 300 a 400°C ou de 300 a 380°C. As temperaturas de reação associadas também então se movem dentro destas faixas de temperatura. Os meios de troca de calor adequados são, em

particular, meios de aquecimento de fluido. É particularmente adequado se usar materiais fundidos de sais, tais como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, ou de metais com baixo ponto de fusão, tais como sódio, mercúrio e também ligas de diferentes metais. Líquidos iônicos podem também ser usados.

Apropriadamente, a mistura de gás de reação inicial é alimentada à carga de catalisador de leito fixo pré-aquecida até a temperatura de reação desejada.

Vantajosamente, a mistura de gás de reação inicial é completada no processo de acordo com a presente invenção de antemão, e os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo são subseqüentemente carregados simultaneamente com esta mistura de gás de reação inicial usando um sistema distribuidor correspondente.

Especialmente no caso de velocidades espaciais horárias altas desejadas (e.g. $\geq$ 130 Nl/l•h, ou $\geq$ 140 Nl/l•h, ou $\geq$ 150 Nl/l•h, ou $\geq$ 160 Nl/l•h, mas geralmente $\leq$ 600 Nl/l•h, freqüentemente $\leq$ 350 Nl/l•h) de propeno no leito catalítico fixo, uma oxidação parcial de propeno em acroleína é aproximadamente realizada em um reator de feixe tubular de duas zonas ou multizona (contudo, é possível a realizar em um reator de feixe tubular de uma zona). Uma variante preferida de um reator de feixe tubular de duas zonas que pode ser usada para este propósito de acordo com a presente invenção é descrita pela DE-C 2830765. Contudo, os reatores de feixe tubular de duas zonas descritos em DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 e DE-A 2903582 são também adequados. Outra descrição do processo é dada pela EP-A 1106598.

Em outras palavras, em uma maneira simples, o pelo menos um leito catalítico fixo a ser usado de acordo com a presente invenção é então disposto nos tubos de metal uniformemente carregados de um reator de feixe tubular e dois meios de aquecimento substancialmente espacialmente

separados, geralmente produtos fundidos de sal, são conduzidos em torno dos tubos de metal. A seção do tubo sobre a qual o banho de sal particular se estende representa uma zona de reação.

Por exemplo, um banho de sal A preferivelmente flui em torno daquela seção dos tubos (a zona de reação A) em que a conversão oxidativa de propeno (em passagem única) ocorre até um valor de conversão na faixa de 40 a 80% em moles ser alcançado e um banho de sal B preferivelmente flui em torno da seção dos tubos (a zona de reação B) na qual a conversão oxidativa subseqüente de propeno (em passagem única) ocorre até um valor de conversão de geralmente pelo menos 93% em moles ser alcançada (se requerido, zonas de reação A, B podem ser seguidas por outras zonas de reação que são mantidas em temperaturas individuais).

Dentro da zona de temperaturas particular, o banho de sal pode, em princípio, ser conduzido como no método de uma zona. A temperatura de entrada do banho de sal B é normalmente de pelo menos 5 a 10°C acima da temperatura do banho de sal A. De outra forma, as temperaturas de entrada podem estar dentro da faixa de temperaturas para a temperatura de entrada recomendada para o método de uma zona.

De outra forma, o método de alta carga de duas zonas para a oxidação parcial de propeno em acroleína pode ser realizado como descrito, por exemplo, em DE-A 10 30 8836, EP-A 11 06 598, ou como descrito em WO 01/36364, ou DE-A 19 92 7624, ou DE-A 19 94 8523, DE-A 103 13 210, DE-A 103 13 213 ou como descrito em DE-A 199 48 248.

Geralmente, o processo de acordo com a presente invenção em uma oxidação parcial de propeno para acroleína é adequada para velocidades espaciais horárias de propeno no leito catalítico fixo de $\leq$ 70 Nl/l•h, ou $\geq$ 70 Nl/l•h, $\geq$ 90 Nl/l•h, $\geq$ 110 Nl/l•h, $\geq$ 130 Nl/l•h, $\geq$ 140 Nl/l•h, $\geq$ 160 Nl/l•h, $\geq$ 180 Nl/l•h, $\geq$ 240 Nl/l•h, $\geq$ 300 Nl/l•h, mas, normalmente, $\leq$ 600 Nl/l•h. Aqui, a velocidade espacial horária é baseada no volume do leito catalítico

fixo excluindo quaisquer seções usadas que consistem exclusivamente de material inerte (como é geralmente o caso neste documento, a não ser que explicitamente estabelecido de outra forma).

Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, as velocidades espaciais horárias nos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo serão selecionadas de forma idêntica.

Para preparar o leito catalítico fixo para uma oxidação parcial inventiva de propeno em acroleína, é possível se usar no processo de acordo com a presente invenção somente os corpos de catalisador com forma apropriada tendo composição ativa de óxido multimetal ou então misturas substancialmente homogêneas de corpos de catalisador conformados tendo uma composição ativa de óxido multimetal e corpos conformados não tendo uma composição ativa de óxido multimetal que se comporta de forma substancialmente inerte com relação à oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno em acroleína (e consistem de material inerte) (corpos diluentes conformados). Os materiais úteis para tais corpos conformados inertes são, em princípio, todos aqueles que são adequados como materiais de suporte para catalisadores revestidos com "propeno-para-acroleína". Os materiais úteis são, por exemplo, óxidos de alumínio porosos ou não porosos, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbeto de silício, silicatos, tais como silicato de magnésio ou alumínio, ou a esteatita já mencionada (por exemplo, Steatite C-220 de CeramTec).

A geometria de tais corpos diluentes conformados inertes podem, em princípio, ser como desejada. Em outras palavras, eles podem ser, por exemplo, esferas, polígonos, cilindros sólidos ou então anéis. Os corpos diluentes conformados inertes selecionados vão preferivelmente ser aqueles cuja geometria corresponde àquela dos corpos de catalisador conformados em primeiro estágio a serem diluídos por eles.

Em geral, é favorável quando a composição química da composição ativa usada para a oxidação parcial de propeno descrita para acroleína não mude no leito catalítico fixo. Em outras palavras, embora a composição ativa usada para um corpo de catalisador conformado individual possa ser uma mistura de óxido multimetal diferentes compreendendo, por exemplo, os elementos Mo e/ou W e também pelo menos um dos elementos Bi, Fe, Sb, Sn e Cu, a mesma mistura é então vantajosamente usada para todos os corpos de catalisador conformados do leito catalítico fixo.

Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo têm linhas de reator de oxidação carregadas com catalisador em uma maneira idêntica.

Na oxidação parcial de propeno em acroleína, a atividade específica para volume (i.e., normalizada para a unidade de volume) preferivelmente normalmente aumenta continuamente, abruptamente ou em estágios dentro do leito catalítico fixo na direção de fluxo da mistura de gás de reação inicial.

A atividade específica para volume pode, por exemplo, ser reduzida em uma maneira simples pela diluição homogênea de uma quantidade básica de corpos de catalisador conformados preparados em uma maneira uniforme com corpos diluentes conformados. Quanto maior a fração dos corpos diluentes conformados selecionados, menor a quantidade de composição ativa, ou atividade do catalisador, compreendida em um certo volume do leito fixo.

Uma atividade específica para volume aumentando pelo menos uma vez na direção de fluxo da mistura de gás de reação sobre o leito catalítico fixo pode, assim, ser alcançada em uma maneira simples, por exemplo, começando o leito com uma alta fração de corpos diluentes conformados inertes baseados no tipo de corpos de catalisador conformados, e então reduzindo esta fração de corpos diluentes conformados na direção de

fluxo continuamente ou pelo menos uma vez ou mais abruptamente (por exemplo, em estágios). Contudo, um aumento na atividade específica para volume é também possível, por exemplo, em geometria e tipo de composição ativa constantes de um corpo de catalisador revestido conformado, aumentando-se a espessura da camada de composição ativa aplicada ao suporte, ou, em mistura de catalisadores revestidos tendo a mesma geometria, mas tendo diferentes proporções em peso da composição ativa, aumentando a fração de corpos de catalisador conformados tendo a maior proporção em peso de composição ativa. Alternativamente, as composições ativas podem também ser diluídas, no curso da preparação da composição ativa, por exemplo, pela incorporação de materiais diluentes inertes, tais como dióxido de silício calcinado na mistura seca de compostos iniciais a serem calcinados. Diferentes quantidades de adição de material de diluição automaticamente levam a diferentes atividades. Quanto mais material de diluição for adicionado, menor a atividade resultante será. Um efeito similar podem também ser alcançado, por exemplo, pela variação apropriada da relação de misturação em misturas de catalisadores não suportados e de catalisadores revestidos (com composição ativa idêntica). Será apreciado que as variantes descritas podem também ser empregadas em combinação.

Naturalmente, as misturas de catalisadores tendo composições ativas quimicamente diferentes e, como uma conseqüência desta composição diferente, atividades diferentes podem também ser usadas para o leito catalítico fixo de uma oxidação parcial de propeno inventiva em acroleína. Estas misturas podem, por sua vez, ser diluídas com corpos diluentes inertes.

A montante e/ou a jusante das seções, tendo composição ativa, do leito catalítico fixo de uma oxidação parcial de propeno inventiva em acroleína podem ser dispostos leitos que consistem exclusivamente de material inerte (por exemplo, somente corpos diluentes conformados). Estes podem da mesma forma ser levados até a temperatura do leito catalítico fixo.

Os corpos diluentes conformados usados para o leito inerte podem ter a mesma geometria que os corpos de catalisador conformados usados para as seções do leito catalítico fixo tendo composição ativa. Contudo, a geometria dos corpos diluentes conformados usados para o leito catalítico inerte pode também ser diferente da geometria mencionada acima dos corpos de catalisador conformados (por exemplo, esférica ao invés de anular).

Freqüentemente, os corpos conformados usados para tais leitos inertes têm a geometria anular 7 mm x 7 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) ou a geometria esférica tendo o diâmetro d = 4-5 mm.

Em muitos casos, a seção do leito catalítico fixo tendo uma composição ativa é estruturada como a seguir para uma oxidação parcial de propeno em acroleína na direção de fluxo da mistura de gás de reação no processo de acordo com a presente invenção (de acordo com a presente invenção, preferivelmente em todos os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção e da mesma forma).

Primeiro, até um comprimento de 10 a 60%, preferivelmente de 10 a 50%, mais preferivelmente de 20 a 40% e, mais preferivelmente, de 25 a 35% (i.e., por exemplo, até um comprimento de 0,70 a 1,50 m, preferivelmente de 0,90 a 1,20 m), cada um dos comprimentos totais da seção da carga de catalisador de leito fixo tendo uma composição ativa, uma mistura homogênea ou duas misturas homogêneas sucessivas (tendo diluição decrescente) de corpos de catalisador conformados e corpos diluentes conformados (ambos preferivelmente tendo substancialmente a mesma geometria), em que a proporção em peso de corpos diluentes conformados (as densidades de massa de corpos da catalisador conformados e de corpos diluentes conformados geralmente diferem pouco) é normalmente de 5 a 40% em peso, preferivelmente de 10 a 40% em peso ou de 20 a 40% em peso e,

mais preferivelmente, de 25 a 35% em peso. À jusante desta primeira zona é então freqüentemente vantajosamente disposto, até a extremidade do comprimento da seção do leito catalítico fixo tendo a composição ativa (i.e., por exemplo, até um comprimento de 2,00 a 3,00 m, preferivelmente de 2,50 a 3,00 m), um leito de corpos de catalisador conformados diluídos até uma extensão menor (do que na primeira zona), ou, mais preferivelmente, um leito único dos mesmos corpos de catalisador conformados que foram usados na primeira zona.

O mencionado acima é especialmente verdadeiro quando os corpos de catalisador conformados usados no leito catalítico fixo são anéis de catalisador não suportados ou anéis de catalisador revestidos (especialmente aqueles que são listados neste documento como preferidos). Para os propósitos da estruturação mencionada acima, os corpos de catalisador conformados ou seus anéis de suporte e os corpos diluídos conformados no processo de acordo com a presente invenção vantajosamente têm substancialmente a geometria de anel 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

O mencionado acima é também verdadeiro quando, ao invés de corpos diluentes conformados inertes, corpos de catalisador revestidos conformados são usados cujo teor de composição ativa de é 2 a 15% em peso menor que o teor de composição ativa dos corpos de catalisador revestidos conformados no final do leito catalítico fixo.

Um leito de material inerte puro cujo comprimento, baseado no comprimento total do leito catalítico fixo, é apropriadamente de 1 ou 5 a 20% geralmente começa o leito catalítico fixo na direção de fluxo da mistura de gás de reação. É normalmente usado como uma zona de aquecimento para a mistura de gás de reação.

Tipicamente, os tubos de catalisador nos reatores de feixe tubular para o estágio de oxidação parcial de propeno para acroleína são

fabricados de aço ferrítico e tipicamente têm uma espessura de parede de 1 a 3 mm. Seu diâmetro interno é geralmente (uniformemente) de 20 a 30 mm, freqüentemente de 21 a 26 mm. Apropriadamente, de um ponto de vista de aplicação, o número de tubos de catalisador acomodados no vaso de feixe tubular é pelo menos 5000, preferivelmente pelo menos 10.000. Freqüentemente, o número de tubos de catalisador acomodados no vaso de reação é de 15.000 a 30.000. Os reatores de feixe tubular tendo vários tubos de catalisador acima de 40.000 são usualmente excepcionais para este estágio de reação. Dentro do vaso, os tubos de catalisador são normalmente dispostos em distribuição homogênea, e a distribuição é apropriadamente selecionada em uma forma tal que a separação do eixo interno central de tubos de catalisador imediatamente adjacentes (conhecidos como o passo de tubo de catalisador) é de 35 a 45 mm (cf., por exemplo, EP-B-468290).

O desempenho do estágio de reação de acroleína para ácido acrílico pode ser realizada com os catalisadores descritos como adequados para o leito catalítico fixo desta reação, da mesma forma na maneira mais simples e apropriadamente de um ponto de vista de aplicação, em um reator de feixe tubular carregado com os catalisadores de leito fixo, como descrito, por exemplo, em EP-A 700 893 ou DE-A 4 431 949 ou WO 03/057653, ou WO 03/055835, ou WO 03/059857, ou WO 03/076373.

Em outras palavras, na maneira mais simples, o leito catalítico fixo a ser usado é disposto nos tubos de metal uniformemente carregados de um reator de feixe tubular e um meio de aquecimento (método de uma zona), geralmente um material fundido de sal, é conduzido em torno dos tubos de metal. O material fundido de sal (meio de aquecimento) e a mistura de gás de reação podem ser conduzidos em co- e contra-corrente. Contudo, o meio de aquecimento (o material fundido de sal) pode também ser conduzido em torno do feixe tubular em uma maneira em meandros vista sobre o reator, de forma que, somente visto sobre todo o reator, haja uma co-corrente ou contra-

corrente à direção de fluxo da mistura de gás de reação. A vazão de volume do meio de aquecimento (meio de troca de calor) é tal que o aumento de temperatura (causado pela exotermicidade da reação) do meio de troca de calor do ponto de entrada no reator até o ponto de saída do reator seja de 0 a 10°C, freqüentemente de 2 a 8°C, freqüentemente de 3 a 6°C. A temperatura de entrada do meio de troca de calor no reator de feixe tubular (neste documento, isto corresponde à temperatura do leito catalítico fixo) é geralmente de 220 a 350°C, freqüentemente de 245 a 285°C ou de 245 a 265°C. Os meios de troca de calor adequados são, em particular, meios de aquecimento de fluido. É particularmente adequado se usar materiais fundidos de sais, tais como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, ou de metais com baixo ponto de fusão, tais como sódio, mercúrio e também ligas de diferentes metais. Líquidos iônicos podem também ser usados.

Apropriadamente, a mistura de gás de reação inicial é alimentada à carga de catalisador de leito fixo pré-aquecida até a temperatura de reação desejada.

Especialmente no caso de velocidades espaciais horárias altas desejadas (e.g. $\geq$ 130 Nl/l•h, ou $\geq$ 140 Nl/l•h, mas geralmente $\geq$ 350 Nl/l•h, ou $\leq$ 600 Nl/l•h, de acroleína no leito catalítico fixo, o processo de acordo com a presente invenção para uma oxidação parcial de acroleína para ácido acrílico é apropriadamente realizado em um reator de feixe tubular de duas zonas ou multizona (contudo, é possível se realizar em um reator de feixe tubular de uma zona). Uma variante preferida de um reator de feixe tubular de duas zonas que pode ser usada para este propósito de acordo com a presente invenção é descrita pela DE-C 2830765. Contudo, os reatores de feixe tubular de duas zonas descritos em DE-C 2513405, US-A 3147084, DE-A 2201528, EP-A 383224 e DE-A 2903582 são também adequados.

Em outras palavras, em uma maneira simples, o pelo menos

um leito catalítico fixo a ser usado de acordo com a presente invenção é então disposto nos tubos de metal uniformemente carregados de um reator de feixe tubular e dois meios de aquecimento substancialmente espacialmente separados, geralmente produtos fundidos de sal, são conduzidos em torno dos tubos de metal. A seção do tubo sobre a qual o banho de sal particular se estende representa uma zona de reação.

Por exemplo, um banho de sal C preferivelmente flui em torno daquela seção dos tubos (a zona de reação C) em que a conversão oxidativa de acroleína (em passagem única) ocorre até um valor de conversão na faixa de 55 a 85% em moles ser alcançado e um banho de sal D preferivelmente flui em torno da seção dos tubos (a zona de reação D) em que a conversão oxidativa subseqüente de acroleína (em passagem única) ocorre até um valor de conversão de geralmente pelo menos 90% em moles ser alcançado (se requerido, zonas de reação C, D podem ser seguidas por outras zonas de reação que são mantidas em temperaturas individuais).

Dentro da zona de temperaturas particular, o banho de sal pode, em princípio, ser conduzido como no método de uma zona. A temperatura de entrada do banho de sal D é normalmente de pelo menos 5 a 10°C acima da temperatura do banho de sal C. De outra forma, as temperaturas de entrada podem estar dentro da faixa de temperaturas para a temperatura de entrada recomendada para o método de uma zona.

De outra forma, o método de alta carga de duas zonas para a oxidação parcial de propeno em acroleína pode ser realizado como descrito, por exemplo, em DE-A 19 94 8523, EP-A 11 06 598 ou como descrito em DE-A 19 94 8248.

Com isso, o processo de acordo com a presente invenção é adequado para velocidades espaciais horárias de acroleína no leito catalítico fixo de $\leq$ 70 Nl/l•h, ou $\geq$ 70 Nl/l•h, $\geq$ 90 Nl/l•h, $\geq$ 110 Nl/l•h, $\geq$ 130 Nl/l•h, $\geq$ 180 Nl/l•h, $\geq$ 240 Nl/l•h, $\geq$ 300 Nl/l•h, mas, normalmente, $\leq$ 600 Nl/l•h. Aqui,

a velocidade espacial horária é baseada no volume do leito catalítico fixo excluindo quaisquer seções usadas que consistem exclusivamente de material inerte.

Para preparar o pelo menos um leito catalítico fixo, é possível se usar, para uma oxidação parcial inventiva de acroleína em ácido acrílico, somente os corpos de catalisador com forma apropriada tendo composição ativa de óxido multimetal ou então misturas substancialmente homogêneas de corpos de catalisador conformados tendo uma composição ativa de óxido multimetal e corpos conformados não tendo uma composição ativa de óxido multimetal que se comportam de forma substancialmente inerte com relação à oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propeno em acroleína (e consistem de material inerte) (corpos diluentes conformados). Os materiais úteis para tais corpos conformados inertes são, em princípio, todos aqueles que são adequados como materiais de suporte para "catalisadores revestidos com acroleína-para-ácido acrílico" que são adequados de acordo com a presente invenção. Os materiais úteis são, por exemplo, óxidos de alumínio porosos ou não porosos, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbeto de silício, silicatos, tais como silicato de magnésio ou alumínio, ou a esteatita já mencionada (por exemplo, Steatite C-220 de CeramTec).

A geometria de tais corpos diluentes conformados inertes podem, em princípio, ser como desejada. Em outras palavras, eles podem ser, por exemplo, esferas, polígonos, cilindros sólidos ou então anéis. De acordo com a presente invenção, os corpos diluentes conformados inertes selecionados vão preferivelmente ser aqueles cuja geometria corresponde àquela dos corpos de catalisador conformados a serem diluídos por eles.

Em geral, é favorável, no contexto de uma oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico, quando a composição química da composição ativa usada não muda no leito catalítico fixo. Em outras palavras, embora a

composição ativa usada para um corpo de catalisador conformado individual possa ser uma mistura de óxido multimetal diferentes compreendendo, por exemplo, os elementos Mo e/ou W, a mesma mistura é então vantajosamente usada para todos os corpos de catalisador conformados do leito catalítico fixo.

Para a oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico, a atividade específica para volume (i.e., normalizada para a unidade de volume) preferivelmente normalmente aumenta continuamente, abruptamente ou em estágios dentro do leito catalítico fixo na direção de fluxo da mistura de gás de reação.

A atividade específica para volume pode, por exemplo, ser reduzida em uma maneira simples pela diluição homogênea de uma quantidade básica de corpos de catalisador conformados preparados em uma maneira uniforme com corpos diluentes conformados. Quanto maior a fração dos corpos diluentes conformados selecionados, menor a quantidade de composição ativa, ou atividade do catalisador, em um certo volume do leito fixo.

Uma atividade específica para volume aumentando pelo menos uma vez na direção de fluxo da mistura de gás de reação sobre o leito catalítico fixo pode, assim, ser alcançada em uma maneira simples para um processo para a oxidação parcial de acroleína ácido acrílico de acordo com a presente invenção, por exemplo, começando o leito com uma alta fração de corpos diluentes conformados inertes baseados no tipo de corpos de catalisador conformados, e então reduzindo esta fração de corpos diluentes conformados na direção de fluxo continuamente ou pelo menos uma vez ou mais abruptamente (por exemplo, em estágios). Contudo, um aumento na atividade específica para volume é também possível, por exemplo, em geometria e tipo de composição ativa constantes de um corpo de catalisador revestido conformado, aumentando-se a espessura da camada de composição ativa aplicada ao suporte, ou, em mistura de catalisadores revestidos tendo a

mesma geometria, mas tendo diferentes proporções em peso da composição ativa, aumentando a fração de corpos de catalisador conformados tendo a maior proporção em peso de composição ativa. Alternativamente, as composições ativas podem também ser diluídas, no curso da preparação da composição ativa, por exemplo, pela incorporação de materiais diluentes inertes, tais como dióxido de silício calcinado na mistura seca de compostos iniciais a serem calcinados. Diferentes quantidades de adição de material de diluição automaticamente levam a diferentes atividades. Quanto mais material de diluição for adicionado, menor a atividade resultante será. Um efeito similar pode também ser alcançado, por exemplo, pela variação apropriada da relação de misturação em misturas de catalisadores não suportados e de catalisadores revestidos (com composição ativa idêntica). Será apreciado que as variantes descritas podem também ser empregadas em combinação.

Naturalmente, as misturas de catalisadores tendo composições ativas quimicamente diferentes e, como uma conseqüência desta composição diferente, atividades diferentes podem também ser usadas para o leito catalítico fixo de uma oxidação parcial de propeno inventiva em acroleína. Estas misturas podem, por sua vez, ser diluídas com corpos diluentes inertes.

A montante e/ou a jusante das seções, tendo composição ativa, do leito catalítico fixo podem ser dispostos leitos que consistem exclusivamente de material inerte (por exemplo, somente corpos diluentes conformados). Estes podem da mesma forma ser levados até a temperatura do leito catalítico fixo. Os corpos diluentes conformados usados para o leito inerte podem ter a mesma geometria que os corpos de catalisador conformados usados para as seções do leito catalítico fixo tendo composição ativa. Contudo, a geometria dos corpos diluentes conformados usados para o leito catalítico inerte pode também ser diferente da geometria mencionada acima dos corpos de catalisador conformados (por exemplo, esférica ao invés de anular).

Freqüentemente, os corpos conformados usados para tais leitos inertes têm a geometria anular 7 mm x 7 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) ou a geometria esférica tendo o diâmetro d = 4-5 mm.

Em muitos casos, em um processo inventivo para a oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico, a seção do leito catalítico fixo tendo uma composição ativa é estruturada como a seguir na direção de fluxo da mistura de gás de reação (de acordo com a presente invenção, preferivelmente em todos os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção e da mesma forma).

Primeiro, até um comprimento de 10 a 60%, preferivelmente de 10 a 50%, mais preferivelmente de 20 a 40% e, mais preferivelmente, de 25 a 35% (i.e., por exemplo, até um comprimento de 0,70 a 1,50 m, preferivelmente de 0,90 a 1,20 m), cada um dos comprimentos totais da seção da carga de catalisador de leito fixo tendo uma composição ativa, uma mistura homogênea ou duas misturas homogêneas sucessivas (tendo diluição decrescente) de corpos de catalisador conformados e corpos diluentes conformados (ambos preferivelmente tendo substancialmente a mesma geometria), em que a proporção em peso de corpos diluentes conformados (as densidades de massa de corpos do catalisador conformados e de corpos diluentes conformados geralmente diferem pouco) é normalmente de 10 a 50% em peso, preferivelmente de 20 a 45% em peso e, mais preferivelmente, de 25 a 35% em peso. À jusante desta primeira zona é então freqüentemente vantajosamente disposto, até a extremidade do comprimento da seção do leito catalítico fixo tendo a composição ativa (i.e., por exemplo, até um comprimento de 2,00 a 3,00 m, preferivelmente de 2,50 a 3,00 m), um leito de corpos de catalisador conformados diluídos até uma extensão menor (do que na primeira zona), ou, mais preferivelmente, um leito único dos mesmos corpos de catalisador conformados que foram usados na primeira zona (ou nas

primeiras duas zonas).

O mencionado acima é especialmente verdadeiro quando os corpos de catalisador conformados usados no leito catalítico fixo são anéis de catalisador não suportados ou esferas de catalisador revestidas (especialmente aqueles que são listados neste documento como preferidos para uma oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico). Para os propósitos da estruturação mencionada acima, os corpos de catalisador conformados ou seus anéis de suporte e os corpos diluídos conformados no processo de oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico de acordo com a presente invenção vantajosamente têm substancialmente a geometria de anel 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

O mencionado acima é também verdadeiro quando, ao invés de corpos diluentes conformados inertes, corpos de catalisador revestidos conformados são usados, cujo teor de composição ativa de é 2 a 15% em peso menor que o teor de composição ativa dos corpos de catalisador revestidos conformados no final do leito catalítico fixo.

Um leito de material inerte puro cujo comprimento, baseado no comprimento total do leito catalítico fixo, é apropriadamente de 5 a 20% geralmente começa o leito catalítico fixo para oxidação parcial de acroleína na direção de fluxo da mistura de gás de reação. É normalmente usado como uma zona de aquecimento para a mistura de gás de reação.

Tipicamente, os tubos de catalisador nos reatores de feixe tubular para o estágio de oxidação parcial de acroleína são fabricados de aço ferrítico e tipicamente têm uma espessura de parede de 1 a 3 mm. Seu diâmetro interno é geralmente (uniformemente) de 20 a 30 mm, freqüentemente de 21 a 26 mm. Apropriadamente, de um ponto de vista de aplicação, o número de tubos de catalisador acomodados no vaso de feixe tubular é pelo menos 5.000, preferivelmente pelo menos 10.000. Freqüentemente, o número de tubos de catalisador acomodados no vaso de

reação é de 15.000 a 30.000. Os reatores de feixe tubular tendo vários tubos de catalisador acima de 40.000 são usualmente excepcionais para este estágio de reação. Dentro do vaso, os tubos de catalisador são normalmente dispostos em distribuição homogênea, e a distribuição é apropriadamente selecionada em uma forma tal que a separação do eixo interno central de tubos de catalisador imediatamente adjacentes (conhecidos como o passo de tubo de catalisador) é de 35 a 45 mm (cf., por exemplo, EP-B-468290).

Como já descrito, as oxidações parciais de propeno e de acroleína no processo de acordo com a presente invenção podem ser realizadas em reatores de feixe tubular de uma ou duas zonas. Quando os dois estágios de reação forem conectados em série, é também possível que somente o primeiro estágio de reação seja realizado em um reator de feixe tubular de uma zona e o segundo estágio de reação em um reator de feixe tubular de duas zonas (ou vice versa). Neste caso, a mistura de gás de produto do primeiro estágio de reação (preferivelmente após a misturação sobre todos os sistemas de reator de oxidação operados em paralelo) é, se apropriado após a suplementação com gás inerte ou como oxigênio molecular ou com gás inerte e oxigênio molecular, e também se apropriado na terminação de resfriamento intermediário direto e/ou indireto, alimentado diretamente ao segundo estágio de reação.

Entre os reatores de feixe tubular dos primeiro e segundo estágios de reação podem ser dispostos um resfriador intermediário que pode opcionalmente compreender leitos inertes.

Será apreciado que o leito catalítico fixo da oxidação parcial de propeno e o leito catalítico fixo da oxidação parcial de acroleína para o processo inventivo de uma oxidação parcial em dois estágios de propeno para ácido acrílico podem também ser acomodados espacialmente sucessivamente em um reator de feixe tubular de tubos de catalisador múltiplos único da mesma forma tendo, por exemplo, duas zonas ou mais, como descrito, por

exemplo, em WO 03/059857, EP-A 911313 e EP-A 990636. Este caso é referido como um processo de dois estágios com reator único. Neste caso, uma ou duas zonas de temperatura geralmente se estendem sobre um leito catalítico fixo. Entre os dois leitos catalíticos fixos pode ser adicionalmente disposto um leito inerte que é, se apropriado, dispostos em uma terceira zona de temperaturas e é aquecido separadamente. Os tubos de catalisador podem ser contínuos ou interrompidos pelo leito inerte.

O gás inerte a ser usado para a mistura de gás de carga do "estágio de reação de propeno-para-acroleína" (mistura de gás de reação inicial 1) pode, independentemente da velocidade espacial horária de propeno selecionada para o leito catalítico fixo (e independentemente se há um "estágio de reação de acroleína-para-ácido acrílico"), consistir, por exemplo, de ≥20% em volume, ≥ 30% em volume, ou ≥ 40% em volume, ou ≥ 50% em volume, ou ≥ 60% em volume, ou ≥ 70% em volume, ou ≥ 80% em volume, ou ≥ 90% em volume, ou ≥ 95% em volume, de nitrogênio molecular.

Contudo, o gás diluente inerte pode também consistir, por exemplo, de 2 a 35 ou 20% em peso de H_2O e de 65 a 98% em volume de N_2.

Contudo, em velocidades espaciais horárias de propeno no leito catalítico fixo do "estágio de reação de propeno-para-acroleína" acima de 250 Nl/.h, o uso de gases diluentes inertes, tais como propano, etano, metano, butano, pentano, CO_2, CO, vapor d'água e/ou gases nobres é recomendado para o processo de acordo com a presente invenção. Contudo, será apreciado que estes gases podem também ser usados ainda em menores velocidades espaciais horárias de propeno para atenuar a formação de pontos quentes.

A pressão de trabalho na oxidação parcial em fase gasosa de propeno para acroleína (especialmente no início do tempo de operação de um leito catalítico fixo) pode estar abaixo da pressão atmosférica (por exemplo, até 0,5 bar) ou acima da pressão atmosférica. Tipicamente, a pressão de trabalho na oxidação parcial em fase gasosa de propeno vai estar em valores

de 1 a 5 bar, freqüentemente de 1 a 3 bar.

Normalmente, a pressão de reação na oxidação parcial em fase gasosa de propeno para acroleína não vai exceder 100 bar. Será apreciado que o procedimento da presente invenção pode também ser empregado geralmente em combinação com os procedimentos para prolongar o tempo de vida de um leito catalítico recomendado nos documentos EP-A 990 636, EP-A 11 06 598, EP-A 614 872, DE-A 10 35 822, DE-A 10 23 2748, DE-A 10351269 e no pedido alemão DE-A 10 2004 025 445. Assim, é possível se alcançar tempos de vida de leito catalítico de vários anos.

A relação de O_2 : propeno molar na mistura de gás de reação inicial 1 para a oxidação parcial de propeno para acroleína que é conduzida através do leito catalítico fixo apropriado no processo de acordo com a presente invenção vai normalmente ser $\geq$ 1 (substancialmente independentemente se há um estágio de oxidação parcial de acroleína à jusante para ácido acrílico). Tipicamente, esta relação vai ser de valores $\leq$ 3. Freqüentemente, a relação molar de O_2 : propeno na mistura de gás de carga mencionada acima vai ser vantajosamente de 1:2 a 1,4:2. Em muitos casos, o processo para a oxidação parcial de propeno para acroleína vai ser realizado em uma relação volumétrica de propano:oxigênio:gás inerte (incluindo vapor d'água) (Nl de 1:(1 a 3):(3 a 30), preferivelmente de 1:(1.5 a 2.3):(10 a 15), na mistura de gás de reação inicial 1.

A fração de propeno na mistura de gás de reação inicial 1 pode ficar, por exemplo, em valores de 4 a 20% em volume, freqüentemente de 5 ou 7 a 15% em volume ou de 6 ou 8 a 12% em volume ou de 5 a 8% em volume (baseado em cada caso no volume total).

Uma composição típica da mistura de gás de reação inicial 1 (independentemente da velocidade espacial horária e independentemente se um estágio de oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico segue) pode compreende os seguintes componentes:

de 6 a 6,5% em volume de propeno,

de 3 a 3,5% em volume de H_2O,

de 0,3 a 0,5% em volume de CO,

de 0,8 a 1,2% em volume de CO_2,

de 0,01 a 0,04% em volume de acroleína,

de 10,4 a 10,7% em volume de O_2 e,

com o restante ad 100%, molecular nitrogênio,

ou:

5,4% em volume de propeno,

10,5% em volume de oxigênio,

1,2% em volume de CO_x,

80,5% em volume de N_2 e

2,4% em volume de H_2O.

Contudo, a mistura de gás de reação inicial 1 para a oxidação parcial de propeno em acroleína pode, de acordo com a presente invenção, também ter a seguinte composição:

de 6 a 15% em volume de propeno,

de 4 a 30% em volume (freqüentemente de 6 a 15% em volume) de água,

de $\geq$ 0 a 10% em volume (preferivelmente de $\geq$ 0 a 5% em volume) de constituintes diferentes de propeno, água, oxigênio e nitrogênio, oxigênio molecular suficiente que a relação molar de oxigênio molecular presente para propeno molecular presente é de 1,5 a 2,5, e, como o restante até 100% em volume da quantidade total, nitrogênio molecular.

Outra composição da mistura de gás de reação inicial 1 possível para a oxidação parcial de propeno em acroleína pode, de acordo com a presente invenção, compreender:

6,0% em volume de propeno,

60% em volume de ar e

34% em volume de H_2O.

Alternativamente, as misturas de gás de reação iniciais 1 da composição de acordo com o Exemplo 1 da EP-A 990 636, ou de acordo com o Exemplo 3 da EP-A 1 106 598, ou de acordo com o Exemplo 26 da EP-A 1 106 598, ou de acordo com o Exemplo 53 da EP-A 1 106 598, podem também ser usadas para o estágio de reação de "propeno-para-acroleína".

Outras misturas de gás de reação iniciais 1 para o "estágio de reação de propeno-para-acroleína" que são adequadas de acordo com a presente invenção podem ficar dentro da seguinte composição:

de 7 a 11% em volume de propeno,

de 6 a 12% em volume de água,

de ≥ 0 a 5% em volume de constituintes diferentes de propeno, água, oxigênio e nitrogênio,

oxigênio molecular suficiente que a relação molar de oxigênio presente para propeno presente é de 1,4 a 2,2, e, como o restante até 100% em volume da quantidade total, nitrogênio molecular.

O propeno a ser usado na mistura de gás de reação inicial 1 é, em particular, propeno de grau polimérico e propeno de grau químico, como descrito pela DE-A 10232748. Em uma maneira vantajosa de acordo com a presente invenção, uma desidrogenação e/ou oxidesidrogenação catalisada heterogeneamente de propano para propeno, como descrito, por exemplo, pelos documentos DE-A 102 45 585, WO 03/076370, DE-A 103 16 039, DE-A 33 13 573, US 3,161,670, WO 01/96270, WO 01/96271 e WO 03/011804, pode servir como a fonte de propeno para uma oxidação parcial em fase gasosa de propeno heterogeneamente catalisada com oxigênio molecular para acroleína e/ou ácido acrílico (ou amoxidação para acrilonitrila) em pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo. Vantajosamente, o propeno a ser oxidado parcialmente é acompanhado por propano.

Neste caso, um reator de desidrogenação preferivelmente serve pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de acordo com a presente invenção com propeno.

A mistura de gás de reação inicial 1 então preferivelmente fica dentro da seguinte composição:

de 7 a 15% em volume de O_2,

de 5 a 10% em volume de propileno,

de 10 ou 15 a 40% em volume de propano,

de 25 a 60% em volume de nitrogênio,

de 1 a 5% em volume da soma de CO, CO_2 e H_2O, e

de 0 a 5% em volume de outros constituintes,

sem levar em conta qualquer amônia compreendida.

Deve ser mencionado neste ponto que, independentemente se o "estágio de reação de acroleína-para-ácido acrílico" segue, uma porção da mistura de gás de carga do "estágio de reação de propeno-para-acroleína" pode ser aquele que é conhecido como gás de ciclo. Como já descrito, este é gás que permanece após a remoção de produto alvo do gás de produto no sistema de remoção (para acroleína e/ou ácido acrílico) que segue o sistema de reação de oxidação de acordo com a presente invenção, e é geralmente reciclado parcialmente como um gás diluente substancialmente inerte para carregar o estágio de reação de propeno e/ou qualquer estágio de reação de acroleína subseqüente.

A fonte de oxigênio usada é normalmente ar.

A velocidade espacial horária no leito catalítico fixo (excluindo seções inertes puras) de mistura de gás de reação inicial 1, em particular, em um processo de acordo com a presente invenção para preparar acroleína e/ou ácido acrílico a partir de propeno, vai tipicamente ser de 1000 a 10 000 Nl/l•h, usualmente de 1000 a 5000 Nl/l•h, freqüentemente de 1500 a 4000 Nl/l•h.

Quando a oxidação parcial de propeno para acroleína for seguida por uma oxidação parcial de acroleína, a mistura de gás de produto do estágio de reação de propeno é, se apropriado após o resfriamento intermediário, alimentada ao estágio de reação de acroleína. Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, as correntes gasosas de produto das pelo menos duas oxidações parciais de propeno para acroleína são misturadas entre si de antemão. O oxigênio requerido no estágio de reação de acroleína pode já ter sido adicionado à mistura de gás de reação inicial 1 para o estágio de reação de propeno como um excesso e, assim, ser um constituinte da mistura de gás de reação do estágio de reação de propeno. Neste caso, a mistura de gás de produto do estágio de reação de propeno, resfriada intermediariamente se apropriado, pode ser a mistura de gás de carga do estágio de reação de acroleína. Contudo, uma parte ou todo o oxigênio requerido para a segunda etapa de oxidação de acroleína para ácido acrílico pode também não ser adicionado à mistura de gás de produto do estágio de reação de propeno até ele entrar no estágio de reação de acroleína, por exemplo, na forma de ar. Esta adição pode ser associada com resfriamento direto da mistura de gás de produto do estágio de reação de acroleína.

Resultando da conexão mencionada acima, o gás inerte presente na mistura de gás de carga para um estágio de reação de acroleína (a mistura de gás de reação inicial 2) (independentemente se há um estágio de reação de propeno precedente) pode consistir de, por exemplo, $\geq$ 20% em volume, ou $\geq$ 30% em volume, ou $\geq$ 40% em volume, ou $\geq$ 50% em volume, ou $\geq$ 60% em volume, ou $\geq$ 70% em volume, ou $\geq$ 80% em volume, ou $\geq$ 90% em volume, ou $\geq$ 95% em volume, de nitrogênio molecular.

Contudo, o gás diluente inerte no gás de carga para o estágio de reação de acroleína vai freqüentemente consistir de 5 a 25 ou 20% em peso de H_2O (pode ser formado, por exemplo, em um estágio de reação de propeno precedente e/ou adicionado se apropriado) e de 70 a 90% em volume de N_2.

Contudo, em velocidades espaciais horárias de acroleína no leito catalítico fico para a oxidação parcial de acroleína para ácido acrílico acima de 250 Nl/l•h, o uso de gases diluente inertes, tais como prorpano, etano, metano, butano, pentano, CO_2, CO, vapor d'água e/ou gases nobres é recomendado para o processo de acordo com a presente invenção. Contudo, será apreciado que estes gases podem também ser usados ainda em menores velocidades espaciais horárias de acroleína.

A pressão de trabalho na oxidação parcial em fase gasosa de acroleína para ácido acrílico (especialmente no início do tempo de operação de um leito catalítico fixo) pode estar abaixo da pressão atmosférica (por exemplo, até 0,5 bar) ou acima da pressão atmosférica. Tipicamente, a pressão de trabalho na oxidação parcial em fase gasosa de propeno vai estar em valores de 1 a 5 bar, freqüentemente de 1 a 3 bar.

Normalmente, a pressão de reação na oxidação parcial de acroleína não vai exceder 100 bar. Será apreciado que o procedimento da presente invenção pode também ser empregado geralmente em combinação com os procedimentos para prolongar o tempo de vida de um leito catalítico recomendado nos documentos EP-A 990 636, EP-A 11 06 598, EP-A 614 872, DE-A 10 35 0822, DE-A 10 23 2748, DE-A 10351269 e no pedido alemão DE-A 10 2004 025 445. Assim, é possível se alcançar tempos de vida de leito catalítico de vários anos.

A relação de O_2 : acroleína molar na mistura de gás de carga para um estágio de reação de acroleína que é conduzido através do leito catalítico fixo apropriado no processo de acordo com a presente invenção (independentemente se há um estágio de reação de propeno precedente ou não) vai ser normalmente ≥ 1. Tipicamente, esta relação vai ser de valores ≤ 3. Freqüentemente, a relação molar de O_2 : acroleína na mistura de gás de carga mencionada acima vai ser freqüentemente de 1:2 a 1:1,5. Em muitos casos, o processo de acordo com a presente invenção vai ser realizado em

uma relação volumétrica de acroleína:oxigênio:vapor:gás inerte (1:(1 a 3):(0 a 20):(3 a 30), preferivelmente de 1:(1 a 3):(0.5 a 10):(7 a 20), na mistura de gás de reação inicial 2 (mistura de gás de carga para o estágio de reação de acroleína).

A fração de acroleína na mistura de gás de carga para o estágio de reação de acroleína pode ficar, por exemplo, (independentemente se há um estágio de reação de propeno precedente ou não) em valores de 3 ou 6 a 15% em volume, freqüentemente de 4 ou 6 a 10% em volume, ou de 5 a 8% em volume (com base no volume total). A velocidade espacial horária no leito catalítico fixo (aqui excluindo seções inertes puras) da mistura de gás de carga (mistura de gás de reação inicial 2) em um "processo de acroleína-para-ácido acrílico" vai tipicamente ser, como para o "estágio de reação de propeno-para-acroleína", de 1000 a 10 000 Nl/l•h, usualmente de 1000 a 5000 Nl/l•h, freqüentemente de 1500 a 4000 Nl/l•h.

Quando o processo de acordo com a presente invenção for praticado, os leitos de catalisador fixos frescos para a oxidação parcial de propeno para acroleína vão normalmente ser operados em uma forma tal que, após a determinação da composição da mistura de gás de reação inicial 1 e a determinação da velocidade espacial horária nos leitos catalíticos fixos para a oxidação parcial de propeno da mistura de gás de reação inicial 1, a temperatura dos leitos catalíticos fixos (ou a temperatura inicial do meio de aquecimento na zona de aquecimento do reator de feixe tubular) seja ajustada em uma forma tal que a conversão C^{pro} de propeno em simples passagem de mistura de gás de reação 1 através dos leitos catalíticos fixos seja pelo menos 93% em moles. Quando os catalisadores favoráveis são usados, os valores para C^{pro} de $\geq$ 94 % em moles, ou $\geq$ 95 % em moles, ou $\geq$ 96 % em moles, ou $\geq$ 97 % em moles e freqüentemente ainda mais são também possíveis.

Quando a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de propeno para acroleína é praticada continuamente, a composição da mistura

de gás de reação inicial 1 e a velocidade espacial horária nos leitos catalíticos fixos correspondentes da mistura de gás de reação inicial vão ser mantidas substancialmente constantes (se apropriado, a velocidade espacial horária é ajustada para a demanda de mercado flutuante). Uma queda na atividade dos leitos catalíticos fixos com o tempo vai ser normalmente inicialmente contra-agida sob estas condições de produção pelo aumento da temperatura dos leitos catalíticos fixos (a temperatura de entrada do meio de aquecimento na zona de temperatura dos reatores de feixe tubular) de tempo em tempo (a vazão do meio de aquecimento é normalmente substancialmente retida), de forma a manter a conversão de propeno em passagem única da mistura de gás de reação dentro do corredor alvo desejado (C^{pro} de $\geq$ 93 % em moles, ou $\geq$ 94 % em moles, ou $\geq$ 95 % em moles, ou $\geq$ 96 % em moles, ou $\geq$ 97 % em moles).

O outro procedimento vai portanto ser vantajosamente interromper a oxidação parcial em fase gasosa de tempo em tempo de acordo com a presente invenção, de forma a conduzir uma mistura gasosa G que consiste de oxigênio molecular, gás inerte e, se apropriado, vapor através do leito catalítico fixo em uma temperatura do leito catalítico fixo de 250 a 550°C como descrito na DE-A 10351269. Subseqüentemente, a oxidação parcial de propeno é continuada enquanto retém substancialmente as condições de processo (a velocidade espacial horária de propeno nos leitos catalíticos fixos é preferivelmente restabelecida vagarosamente) e a temperatura dos leitos catalíticos fixos é ajustada em uma forma tal que a conversão de propeno atinja o valor alvo. Em geral, o valor de temperatura, para a mesma conversão, vão ter um valor de alguma forma menor que a temperatura que o leito catalítico fixo tinha antes da interrupção da oxidação parcial e do tratamento com a mistura gasosa G. Começando desta temperatura dos leitos catalíticos fixos, a oxidação parcial é continuada enquanto substancialmente mantendo as condições restantes, e a queda na atividade dos leitos catalíticos fixos com o tempo é apropriadamente por sua

vez contra-agida pelo aumento da temperatura dos leitos catalíticos fixos de tempo em tempo. Dentro, por exemplo, de um ano calendário sucessivo, a oxidação parcial, apropriadamente de acordo com a presente invenção, é por sua vez interrompida pelo menos uma vez, de forma a conduzir a mistura gasosa G através dos leitos catalíticos fixos. Depois, a oxidação parcial é iniciada novamente como descrito, etc. Quando a seletividade do produto alvo alcançada não for mais satisfatória, uma mudança de catalisador parcial ou completa vai ser realizada como descrito, por exemplo, em uma das duas linhas de reator de oxidação relevantes e o procedimento vai subseqüentemente ser de acordo com a presente invenção.

Em uma maneira correspondente, quando se pratica o processo de acordo com a presente invenção, os leitos catalíticos fixos frescos para a oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico vão normalmente ser operados em uma forma tal que, após a determinação da operação deste estágio de reação e da composição da mistura de gás de reação inicial 2 e a determinação da velocidade espacial horária nos leitos catalíticos fixos apropriados da mistura de gás de reação inicial 2, a temperatura dos leitos catalíticos fixos (ou a temperatura inicial do meio de aquecimento na zona de aquecimento dos reatores de feixe tubular) é ajustada em uma forma tal que a conversão C^{acr} de acroleína na passagem única da mistura de gás de reação inicial 2 através dos leitos catalíticos fixos seja pelo menos 90% em moles. Quando os catalisadores favoráveis são usados, os valores para C^{acr} de ≥ 92 % em moles, ou ≥ 94 % em moles, ou ≥ 96 % em moles, ou ≥ 98 % em moles, e freqüentemente ainda ≥ 99 % em moles e mais são também possíveis.

Quando a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de acroleína para ácido acrílico for praticada continuamente, a composição da mistura de gás de reação inicial 2 e a velocidade espacial horária nos leitos catalíticos fixos correspondentes da mistura de gás de reação inicial 2 vão ser mantidas substancialmente constantes (se apropriado, a velocidade espacial

horária é ajustada para a demanda de mercado flutuante). Uma queda na atividade dos leitos catalíticos fixos com o tempo vai ser normalmente inicialmente contra-agida sob estas condições de produção pelo aumento da temperatura dos leitos catalíticos fixos (a temperatura de entrada do meio de aquecimento na zona de temperatura dos reatores de feixe tubular) de tempo em tempo (a vazão do meio de aquecimento é normalmente substancialmente retida), de forma a manter a conversão de propeno em passagem única da mistura de gás de reação dentro do corredor alvo desejado (i.e. em valores de $\geq$ 90 % em moles, ou $\geq$ 92 % em moles, ou $\geq$ 94 % em moles, ou $\geq$ 96 % em moles, ou $\geq$ 98 % em moles, ou $\geq$ 99 % em moles).

O outro procedimento vai portanto ser vantajosamente interromper a oxidação parcial em fase gasosa pelo menos uma vez, por exemplo antes do aumento da temperatura dos leitos catalíticos fixos ser permanentemente $\geq$ 10°C ou $\geq$ 8°C (com base na temperatura do mesmo leito catalítico fixo ajustada de antemão), de forma a conduzir a mistura gasosa G através do leito catalítico fixo da oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico (em uma oxidação parcial de dois estágios de propeno para ácido acrílico, a conduzindo através dos leitos catalíticos fixos da oxidação de propeno de acroleína) em uma temperatura dos leitos catalíticos fixos de 200 a 450°C. Subseqüentemente, a oxidação parcial é continuada enquanto mantém substancialmente as condições de processo (a velocidade espacial horária de acroleína nos leitos catalíticos fixos é preferivelmente restabelecida vagarosamente, como descrito, por exemplo, na DE-A 10337788) e a temperatura dos leitos catalíticos fixos é ajustada em uma forma tal que a conversão de acroleína atinja o valor alvo desejado. Em geral, este valor de temperatura, para a mesma conversão, vão ter um valor de alguma forma menor que a temperatura que o leito catalítico fixo tinha antes da interrupção da oxidação parcial e do tratamento com a mistura gasosa G. Começando desta temperatura do leito catalítico fixo, a oxidação parcial é continuada

enquanto substancialmente mantendo as condições restantes, e a queda na atividade dos leitos catalíticos fixos com o tempo é apropriadamente por sua vez contra-agida pelo aumento da temperatura dos leitos catalíticos fixos de tempo em tempo. Por exemplo, antes do aumento da temperatura dos leitos catalíticos fixos que foi realizado ser permanentemente $\geq$ 10°C ou $\geq$ 8°C, a oxidação parcial é por sua vez interrompida, de forma a conduzir a mistura de gás G através do leito catalítico fixo da oxidação parcial de acroleína em ácido acrílico (se apropriado a conduzindo através do leito catalítico fixo de um estágio de reação de propeno). Depois, a oxidação parcial é iniciada novamente como descrito, etc. Quando a seletividade do produto alvo alcançada não for mais satisfatória, uma mudança de catalisador parcial ou completa vai ser realizada como descrito, por exemplo, em uma das duas linhas de reator de oxidação relevantes e o procedimento vai subseqüentemente ser de acordo com a presente invenção.

Geralmente, uma oxidação parcial heterogeneamente catalisada de acroleína para ácido acrílico deve ser operada em uma forma tal que o teor de oxigênio na corrente de gás de produto resultante é ainda de 1,5 a 3,5% em volume.

Preferivelmente, de acordo com a presente invenção, a remoção de ácido acrílico vai ser submetida da mistura das correntes gasosas de produto. Esta remoção de ácido acrílico e a formação do gás de ciclo geralmente acompanhante podem ser submetidas em uma linha de remoção de produto alvo, como descrito, por exemplo, nos documentos WO 97/48669, US-A 2004/0242826, WO 01/96271 e US 6,410,785.

Como a ação de separação de colunas de separação normalmente cresce com um número elevado de pratos teóricos, é possível, de acordo com a presente invenção, por exemplo, alcançar a pureza desejada do produto alvo bruto durante maiores tempos de operação com colunas de separação menores (i.e., tendo um número menor de pratos teóricos) e, assim,

mais baratas.

Quando os sistemas de reator de oxidação (≥ 2) são operados na maneira da presente invenção em uma forma tal que a corrente de mistura compreenda compostos alvo de todos os n sistemas de reator de oxidação, é favorável, de acordo com a presente invenção, quando a idade de operação das n cargas de catalisador dos n sistemas de reator de oxidação é desviada no eixo do tempo em uma forma tal que a diferença de idade de operação entre pontos sucessivos no eixo do tempo seja substancialmente igualmente grande e nenhum ponto coincida.

Expressada de outra forma, a presente invenção compreende um processo para prepara pelo menos um composto alvo orgânico, que compreende:

a) oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular em dois sistemas com reator de oxidação que compreendem cargas de catalisador e são operados em paralelo para se obter duas corrente gasosas de produto, cada uma compreendendo o composto alvo, das quais uma se origina de um dos dois sistemas com reator de oxidação, e

b) remoção subseqüente do pelo menos um composto alvo das duas correntes gasosas de produto para obter pelo menos uma corrente de produto alvo bruto, em que

c) antes da remoção, misturação das duas correntes gasosas de produto, ou, no curso da remoção, misturação das duas de quaisquer correntes subseqüentes compreendendo o produto alvo, obtidas na rota das pelo menos duas correntes de mistura de gás de produto com a corrente de produto alvo bruto, e/ou, após a remoção das duas correntes gasosas de produto, misturação de qualquer das correntes de produto alvo bruto obtidas no curso da remoção, para formar uma corrente misturada,

em que

uma das duas cargas de catalisador dos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo compreende pelo menos uma porção de catalisador sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por mais que todas as porções de catalisador da outra carga de catalisador.

Obviamente, mais que um composto orgânico alvo pode ser obtido simultaneamente no processo de acordo com a presente invenção. Um exemplo disto é a oxidação parcial de propano, em que acroleína e ácido acrílico são geralmente formados simultaneamente. Em uma maneira similar, ácido acrílico e acrilonitrila podem ser formados simultaneamente em uma amoxidação parcial de propeno e/ou propano quando o teor de amônia da mistura de gás de reação é apropriadamente selecionado sub-estequiometricamente. Alternativamente, o material inicial pode também ser uma mistura de gás de reação que compreende mais que um composto precursor. Finalmente, deve ser enfatizado que o princípio do procedimento da presente invenção pode também ser aplicado analogamente a esterificações catalisadas ou a outras reações catalisadas. É também essencial para a presente invenção que uma saída de componente secundária sempre forma o composto alvo na especificação.

A presente invenção também compreende processos de acordo com qualquer uma das reivindicações 23 a 25. O composto alvo orgânico pode, em particular, ser ácido acrílico e/ou ácido metacrílico. Os álcoois úteis (por exemplo, mono ou poli-hídricos) são especialmente alcanóis, em particular, C_1- a C_8- alcanóis (em particular mono-hídricos), i.e., por exemplo, metanol, etanol, 2-etilhexanol, n-butanol e/ou terc-butanol.

EXEMPLOS E EXEMPLOS COMPARATIVOS

(oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de dois estágios de propeno em ácido acrílico)

A) Construção experimental geral

I. Reatores para o primeiro estágio de reação de propeno em acroleína

Um reator consistia de um cilindro encamisado feito de aço inoxidável (tubo de guia cilíndrico, circundado por um vaso externo cilíndrico). As espessuras de parede foram universalmente de 2 a 5 mm.

O diâmetro interno do cilindro externo foi 91 mm. O diâmetro interno do tubo de guia foi aproximadamente 60 mm.

No topo e no fundo, o cilindro encamisado foi concluído por uma tampa e um fundo, respectivamente.

O tubo de catalisador (comprimento total de 400 cm, diâmetro interno de 26 mm, diâmetro externo de 30 mm, espessura de parede de 2 mm, aço inoxidável) foi conduzido através do tubo de guia cilíndrico e acomodado no vaso cilíndrico em uma maneira tal que, em cada caso, logo projetado através da tampa e do fundo nas suas extremidades superior e inferior (com vedação). O meio de troca de calor (material fundido de sal de 53% em peso de nitrato de potássio, 40% em peso de nitrito de sódio e 7% em peso de nitrato de sódio) foi disposto no vaso cilíndrico com conexão no tubo de guia. Para se assegurar condições limites térmicas uniformes na parede externa do tubo de catalisador sobre todo o comprimento de tubo de catalisador (400 cm), o meio de troca de calor foi bombeado por meio de uma bomba propulsora primeiro através do vaso cilíndrico para o propósito de seu aquecimento e então através do espaço intermediário entre o tubo de guia e o tubo de catalisador para o propósito de aquecimento do tubo de catalisador. Subseqüentemente, ele foi reciclado para o vaso cilíndrico.

Um aquecedor elétrico montado na jaqueta externa do vaso cilíndrico controlava a temperatura do meio de troca de calor até o nível desejado. De outra forma, houve resfriamento com ar.

Carga do Reator:

Vistos sobre o reator de primeiro estágio, o material fundido de sal e a mistura de gás de reação inicial 1 foram conduzidos em co-corrente.

A mistura de gás de reação inicial 1 entrou no tubo de catalisador no fundo. Ela foi conduzida no tubo de catalisador em cada caso em uma temperatura de 165°C.

O material fundido de sal da mesma forma entrou no tubo de guia cilíndrico no fundo em uma temperatura T^{in} e saiu do tubo de guia cilíndrico em uma temperatura T^{out} foi até 2°C acima da T^{in}. A temperatura de entrada T^{in} foi sempre tal (cerca de 320°C) que a conversão de propeno de 97,5 ± 0.1 % em uma passagem única da mistura de gás de reação através do tubo de catalisador resultasse em todos os casos.

Carga do tubo de catalisador:

(do fundo para o topo)

Seção A: comprimento de 90 cm

leito preliminar das esferas de esteatita de diâmetro 4-5 mm.

Seção B: comprimento de 100 cm

carga de catalisador com uma mistura homogênea de 30% em peso de anéis de esteatita de geometria 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e 70% em peso de catalisador não suportado da Seção C.

Seção C: comprimento de 200 cm

Carga de catalisador de catalisador não suportado anular (5 mm x 3 mm x 2 mm = diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) de acordo com o Exemplo 1 da DE-A 10046957 (estequiometria: $[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0.5}$ $[Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$).

Seção D: comprimento de 10 cm

Leito à jusante de anéis de esteatita de geometria 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

Dois reatores como descritos acima foram operados em paralelo.

II. Resfriamento intermediário e alimentação de oxigênio intermediária

possível (ar como gás secundário)

As corrente de gás de produto que deixam os dois reatores de primeiro estágio foram conduzidas para o propósito de resfriamento intermediário (indiretamente por meio de ar) juntamente através de um tubo de conexão (comprimento de 40 cm, diâmetro interno de 26 mm, diâmetro externo de 30 mm, espessura de parede de 2 mm, aço inoxidável, enrolado em torno por 1 cm de material de isolamento) que, montado centralmente para um comprimento de 20 cm, foi carregado com um leito inerte de anéis de esteatita de 7 mm × 3 mm × 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e flangeado diretamente em uma forma de Y nos tubos de catalisador de primeiro estágio.

Em todos os casos, a mistura das correntes gasosas de produto entrou no tubo de conexão em uma temperatura maior que 320°C e saiu dele em uma temperatura acima de 200°C e abaixo de 270°C.

No final do tubo de conexão, foi possível se medir ar comprimido até a pressão da corrente de mistura como requerido para a mistura resfriada das correntes gasosas de produto. A mistura de gás de reação resultante 2 foi conduzida em partes iguais diretamente nos dois tubos de catalisador de segundo estágio dispostos em paralelo, aos quais o tubo de conexão mencionado acima foi da mesma forma flangeado em uma forma de Y por sua outra extremidade.

III. Reatores para o segundo estágio de reação de acroleína em ácido acrílico

Os reatores de leito catalítico fixo de tubo de catalisador foram usados, os quais tinham mesmo desenho daquelas para o primeiro estágio de reação. O material fundido de sal e a mistura de gás de reação foram da mesma forma conduzidos em co-corrente, vistos sobre o reator individual. O material fundido de sal entrou no tubo de guia no fundo, e a mistura de gás de reação inicial 2 também. A temperatura de entrada T^{in} do material fundido de sal foi sempre ajustada em uma maneira tal (cerca de 26.3°C) que uma

conversão de acroleína de 99.3 ± 0.1 % em moles em uma passagem única da mistura de gás de reação resultasse em todos os casos. T^{out} do material fundido de sal foi até 2°C acima de T^{in}.

A carga do tubo de catalisador (do fundo para o topo) foi:

Seção A: comprimento de 70 cm

leito preliminar das esferas de esteatita de geometria 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

Seção B: comprimento de 100 cm

carga de catalisador com uma mistura homogênea de 30% em peso de anéis de esteatita de geometria 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e 70% em peso de catalisador revestido da Seção C.

Seção C: comprimento de 200 cm

Carga de catalisador com catalisador revestido anular (7 mm x 3 mm x 4 mm = diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) de acordo com o Exemplo de Preparação 5 da DE-A 10046928 (estequiometria: $Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_x$).

Seção D: comprimento de 30 cm

Leito à jusante de anéis de esteatita de diâmetro de 4-5 mm.

IV. <u>Remoção de ácido acrílico da mistura das correntes gasosas de produto do segundo estágio de reação</u>

As duas correntes gasosas de produto provenientes do segundo estágio de reação foram combinadas e a corrente de gás de produto resultante foi submetida a um resfriamento direto por meio de água que compreendia 350 ppm em peso de hidroquinona (HQ) como um inibidor de polimerização (temperatura = 4°C) em um separador Venturi (igual ao desenho de tubos Venturi e acelerar a mistura a mistura de gás no ponto mais estreito do tubo Venturi, simultaneamente injetar a água de resfriamento e a mistura intensivamente no campo de fluxo turbulento, dando gotas com alta pressão;

separadores à jusante separam a fase líquida), e a mistura resultante é alimentada a um separador de fase líquida. Um trocador de calor foi usado para reciclar a fase aquosa separada no separador Venturi (360 l/h). A fase aquosa em excesso foi removida continuamente.

A corrente de gás de mistura resfriada até uma temperatura de 30°C foi conduzida do fundo para uma coluna de absorção que compreendia 11 bandejas de tampa de 11 bolhas em uma disposição equidistante (separação em bandeja: 54 mm; diâmetro da bandeja: 12 mm) e exposta à contra-corrente de 1,10 kg/h de água estabilizada com HQ como um absorvente (introduzido no topo da coluna com uma temperatura de 2°C). 1,7 kg por hora de cerca de 40% em peso de ácido acrílico aquoso foram retirados do fundo da coluna. O gás residual deixando a coluna de absorção no topo foi, como requerido, enviado para incineração e/ou usado como gás de ciclo para a formação da mistura de gás de reação inicial 1 (reciclada através de um compressor para os reatores de primeiro estágio).

B) Resultados alcançados como uma função das cargas de catalisador e da composição das misturas de gás de relação iniciais

Exemplo Comparativo 1

Ambos os reatores de primeiro estágio e ambos os reatores de segundo estágio foram carregados com catalisadores frescos.

A composição da mistura de gás de reação inicial alimentada aos dois reatores de primeiro estágio foi:

5,3% em volume de propeno,

2,4% em volume de água,

0,7% em volume de constituintes diferentes de propeno, água, oxigênio e nitrogênio,

oxigênio molecular em uma quantidade total tal que a relação molar de oxigênio molecular para propeno fosse 1,52, e

como o restante até 100% em volume, nitrogênio molecular.

A velocidade espacial horária de propeno nas duas cargas de tubo de catalisador de primeiro estágio foi 110 Nl/l•h. A fonte de oxigênio fresco foi ar. A mistura de gás de reação inicial compreendia 8% em volume de gás de ciclo por % em volume de propeno fresco. O ar secundário foi medido para a mistura das correntes gasosas de produto dos primeiros estágios de reação. Sua quantidade foi tal que a relação de ar secundário / propeno fresco (cada um em Nl) fosse 1,45. Isto fez surgir um teor de oxigênio residual de 3,0% em volume no gás de produto do segundo estágio de reação. A planta experimental foi assim operada continuamente durante 28 semanas. A seletividade da formação de produto alvo (ácido acrílico) S^{AA} alcançada como uma função do tempo de operação (em semanas), e também as seletividades dos subprodutos para ácido acético (S^{HAc}) e formaldeído (S^{F}) alcançadas como uma função do tempo de operação, cada um em % em moles baseado no propeno convertido, são mostradas na Tabela 1 a seguir (sempre baseado na saída do segundo estágio de reação). A Tabela 1 também mostra a relação molar V de ácido acrílico para ácido acético no absorvido aquoso.

TABELA 1

Tempo de operação	S^{AA}	S^{HAc}	S^{F}	V
Início	86,8	2	1,2	43,4
4	88	1,9	1,1	46,3
8	88,7	1,8	1,05	49,3
12	89,4	1,75	0,95	51,4
16	89,9	1,7	0,9	52,4
20	90,3	1,65	0,85	54,7
24	90,8	1,62	0,82	56,0
28	91,2	1,6	0,8	57

A outra separação do absorvido aquoso compreendendo o produto alvo tem que ser projetada para uma relação de V = 43,4.

EXEMPLO 1

Primeiro, o Exemplo Comparativo 1 foi repetido. Após a repetição do Exemplo Comparativo 1 ter produzido 2200 kg de ácido acrílico sem interrupção. a operação foi interrompida e somente a carga de catalisador

de uma das duas linhas de reator de oxidação em ambos os estágios foi substituída por uma carga de catalisador correspondente, mas fresca. O procedimento do Exemplo Comparativo 1 foi então continuado. Os resultados alcançados após a interrupção como uma função do tempo de operação (semanas) são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2

Tempo de operação	S^{AA}	S^{HAc}	S^{F}	V
início	89	1,7	1,0	52,4
4	89,6	1,6	0,9	56
8	89,9	1,6	0,9	56,2
12	90,2	1,6	0,9	56,4
16	90,5	1,5	0,8	60,3
20	90,7	1,5	0,8	60,5
24	91,0	1,5	0,8	60,7
28	91,2	1,5	0,8	60,8

A outra separação do absorvido aquoso compreendendo o produto alvo tem que ser projetada somente para uma relação de V = 52,4.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

O Exemplo Comparativo 1 foi repetido (exceto pelo fato de que a diluição selecionada na seção B do segundo estágio de reação foi 40%), mas a composição da mistura de carga para os primeiros estágios de reação foi selecionada como a seguir:

7,3% em volume de propeno,

10% em volumede água,

0,7% em volume de constituintes diferentes de propeno, água, oxigênio e nitrogênio,

oxigênio molecular em uma quantidade tal que a relação molar de oxigênio molecular compreendido para propeno compreendido fosse 1,73, e

como o restante até 100% em volume de nitrogênio molecular.

Ar secundário não foi medido. A mistura de gás de reação inicial compreendia 3,5% em volume de gás de ciclo por % em volume de

propeno fresco.

A Tabela 3 compreende os resultados que resultaram como uma função do tempo de operação (em semanas).

TABELA 3

Tempo de operação	S^{AA}	S^{Hac}	S^{F}	V
início	86,7	2,25	1,35	38,5
4	87,9	2,15	1,25	40,9
8	88,7	2,05	1,2	43,3
12	89,3	2	1,1	44,7
16	89,5	1,95	1,05	45,9
20	90,1	1,9	1	47,4
24	90,3	1,87	0,97	48,3
28	90,6	1,85	0,95	49,0

A outra separação do absorvido aquoso compreendendo o produto alvo tem que ser projetada somente para uma relação de V = 38,5.

EXEMPLO 2

Primeiro, o Exemplo Comparativo 2 foi repetido. Após a repetição do Exemplo Comparativo 2 ter produzido 2200 kg de ácido acrílico sem interrupção, a operação foi interrompida e somente a carga de catalisador das duas linhas de oxidação em ambos os estágios foi substituída por uma carga de catalisador correspondente, mas fresca. O procedimento do Exemplo Comparativo 2 foi então continuado. Os resultados alcançados após a interrupção como uma função do tempo de operação (semanas) são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4

Tempo de operação	S^{AA}	S^{Hac}	S^{F}	V
início	88,8	2,1	1,2	42,3
4	89,4	2,0	1,1	44,7
8	89,8	1,9	1,1	47,3
12	90,1	1,9	1,0	47,4
16	90,2	1,9	1,0	47,5
20	90,5	1,8	1,0	50,3
24	90,6	1,8	0,9	50,3
28	90,8	1,8	0,9	50,4

A outra separação do absorvido aquoso compreendendo o

produto alvo tem que ser projetada somente para uma relação de V = 42,3.

Um aparelho de acordo com a reivindicação 22 é adequado para realizar o processo de acordo com a presente invenção.

Os processos de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 20 formam, por exemplo, a base para uma aplicação do procedimento da presente invenção.

O Pedido de Patente Provisório US 60/656,881, depositado em 01 de março de 2005, e 60/670,289, depositado em 12 de abril de 2005, são incorporados aqui como referência. Com relação aos ensinamentos mencionados acima, várias alterações e desvios da presente invenção são possíveis. Portanto, pode ser assumido que a presente invenção, dentro do escopo das reivindicações em anexo, pode ser realizada em uma forma diferentes especificamente descrita aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de pelo menos um composto alvo orgânico por:

a) oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular em pelo menos dois sistemas com reator de oxidação que compreendem cargas de catalisador e são operados em paralelo para se obter pelo menos duas corrente gasosas de produto, cada uma compreendendo o composto alvo e cada uma se originando de um dos dois sistemas com reator de oxidação, e

b) remoção subseqüente do pelo menos um composto alvo das pelo menos duas correntes gasosas de produto para obter pelo menos uma corrente de produto alvo bruto, em que

c) antes da remoção, misturação das pelo menos duas correntes gasosas de produto, ou, no curso da remoção, misturação de pelo menos duas de quaisquer correntes subseqüentes compreendendo o produto alvo, obtidas na rota das pelo menos duas correntes gasosas de produto para a pelo menos uma corrente de produto alvo bruto, e/ou, após a remoção das pelo menos duas correntes gasosas de produto, misturação de qualquer das correntes de produto alvo bruto obtidas no curso da remoção, para formar uma corrente de mistura,

caracterizado pelo fato de que

uma das duas cargas de catalisador dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo, sobre os quais os compostos alvo compreendidos na corrente de mistura foram formados, compreende pelo menos uma porção de catalisador sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por mais que todas as porções de catalisador da pelo menos uma outra carga de catalisador.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma das cargas de catalisador dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo, sobre a qual os compostos alvo compreendidos na corrente de mistura foram formados, compreende pelo menos uma porção de catalisador sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por pelo menos 30 dias do calendário em mais que todas as porções de catalisador da pelo menos uma outra carga de catalisador.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é submetida em dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo, e o composto alvo é removido da corrente de mistura das duas correntes de produto.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto precursor orgânico é propileno, isobuteno, etileno, etano, propano, isobutano, acroleína, metacroleína, butadieno, o-, m-, p-xileno e/ou naftaleno.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de dois estágios de propeno para ácido acrílico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de um estágio de propano para ácido acrílico.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de dois estágios de isobuteno para ácido metacrílico.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo consistem de dois arranjos de reatores de feixes tubulares em seqüência operados em paralelo.

9. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que os catalisadores dos primeiros estágios de reação compreendem composições de óxido multimetal compreendendo Mo, Bi e Fe.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 ou 9, caracterizado pelo fato de que os catalisadores do segundo estágio de reação são composições de óxido multimetal compreendendo Mo e V.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a remoção do pelo menos um composto alvo das pelo menos duas correntes gasosas de produto compreende uma condensação fracional.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a remoção do pelo menos um composto alvo das pelo menos duas correntes gasosas de produto compreende uma absorção.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a remoção do pelo menos um composto alvo das pelo menos duas correntes gasosas de produto compreende uma retificação, ou uma cristalização, ou ambas.

14. Processo para a preparação de pelo menos um composto orgânico alvo, caracterizado pelo fato de ser por oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto precursor orgânico com oxigênio molecular em pelo menos dois sistemas de reator de oxidação que compreendem cargas de catalisador e são operados em paralelo para obter pelo menos duas correntes gasosas de produto, cada uma compreendendo o composto alvo e cada uma se originando de um dos pelo

menos dois sistemas de reator de oxidação, em que uma corrente global da mistura de gás de reação inicial compreendendo o pelo menos um composto precursor orgânico é inicialmente obtida e está é subseqüentemente alimentada através de um sistema distribuidor para os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo, com a condição de que uma das cargas de catalisador dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo compreenda pelo menos uma porção de catalisador sobra a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por mais que todas as porções de catalisador da pelo menos uma outra carga de catalisador.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma das cargas dos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo compreende pelo menos uma porção de catalisador sobre a qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada por pelo menos 30 dias do calendário em mais que todas as porções de catalisador da pelo menos uma outra carga de catalisador.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto precursor orgânico é propileno, isobuteno, etileno, etano, propano, isobutano, acroleína, metacroleína, butadieno, o-, m-, p-xileno e/ou naftaleno.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de dois estágios de propeno para ácido acrílico.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada é a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de um estágio de propano para ácido acrílico.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 18, caracterizado pelo fato de que os pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo consistem de dois arranjos de reatores de feixes tubulares em seqüência operados em paralelo.

20. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que os catalisadores do primeiro estágio de reação compreendem composições de óxido multimetal compreendendo Mo, Bi e Fe, e os catalisadores do segundo estágio de reação são composições de óxido multimetal compreendendo Mo e V.

21. Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 17, caracterizado pelo fato de que o propeno é alimentado aos pelo menos dois sistemas de reator de oxidação operados em paralelo de uma desidrogenação e/ou oxidesidrogenação heterogeneamente catalisada de propano para propeno realizada em um reator de desidrogenação.

22. Aparelho, caracterizado pelo fato de que compreende dois sistemas de reator de oxidação que são carregados com catalisadores que são adequados para a preparação de um composto alvo orgânico pela oxidação parcial heterogeneamente catalisada de um composto precursor orgânico e em cuja saída é disposta, em cada caso, uma linha para a remoção da corrente de gás de produto compreendendo o composto alvo do sistema de reator de oxidação particular, as quais linhas são combinadas com distância crescente dos dois sistemas de reator de oxidação para dar uma linha de gás de produto que leva a um aparelho no qual a corrente de gás de produto pode ser condensada parcialmente ou completamente, em que a carga de catalisador de um dos sistemas de reator de oxidação compreende pelo menos uma porção de catalisador sobre a qual mais produto alvo já tenha sido gerado sobre as porções de catalisador da carga de catalisador do outro sistema de reator de oxidação.

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 21, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto alvo orgânico tem pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono etilenicamente insaturada e que é seguido por um processo de preparação de polímeros, no qual o pelo menos um composto alvo orgânico é polimerizado.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto alvo orgânico tem pelo menos um grupo carboxila e que é seguido por um processo para preparar ésteres do composto alvo orgânico pela sua reação com um álcool.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto alvo orgânico adicionalmente tem pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono etilenicamente insaturada e que é seguido por um processo para a preparação de polímeros, no qual pelo menos um éster é polimerizado.

PI0607566-5

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ALVO ORGÂNICO, E, APARELHO"

A invenção refere-se a um processo para a produção de um composto alvo orgânico pela realização de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada em um composto precursor orgânico com oxigênio molecular nos percursos de reator de oxidação que são operados em paralelo, e eliminação do composto alvo da mistura dos fluxos de gás de produto em um percurso de reprocessamento. O catalisador alimentado a um dos percursos de oxidação contém uma quantidade parcial de catalisador na qual a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada já tenha sido realizada em mais que as quantidades parcial de catalisador alimentado para o outro percurso de reator de oxidação.