



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

(11) PI 0620948-3 B1

(22) Data do Depósito: 21/12/2006

(45) Data de Concessão: 01/03/2016

(RPI 2356)



(54) Título: PROCESSO PARA OXIDAÇÃO PARCIAL EM FASE GASOSA HETEROGENEAMENTE CATALISADA

(51) Int.Cl.: B01J 8/06; C07C 45/35; C07C 51/25

(30) Prioridade Unionista: 05/01/2006 DE 10 2006 000 996.7, 05/01/2006 US 60/756,207

(73) Titular(es): BASF SE

(72) Inventor(es): ULRICH CREMER, ULRIKE WEGERLE, GERHARD LAQUA, ULRICH HAMMON, KLAUS JOACHIM MÜLLER-ENGEL

“PROCESSO PARA OXIDAÇÃO PARCIAL EM FASE GASOSA HETEROGENEAMENTE CATALISADA”

A presente invenção diz respeito a um processo para oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico com oxigênio molecular sobre um leito de catalisador fixo recém-instalado em uma câmara de reação, em que, para os fins da oxidação parcial, uma mistura de gás de reação compreendendo o pelo menos um composto de partida orgânico e o oxigênio molecular é conduzida através do leito de catalisador fixo e o calor da reação é removido por troca de calor indireta com um portador de calor fluido conduzido para fora da câmara de reação, e, quando o aumento do tempo de operação é acompanhado por uma aumento de redução na qualidade do leito de catalisador fixo, a qualidade do leito de catalisador fixo é recuperada pela substituição, não do leito de catalisador fixo inteiro, mas apenas por uma sua porção, mediante uma substituição de parte do leito de catalisador fixo.

Uma oxidação completa de um composto orgânico com oxigênio molecular é entendida aqui como significando que o composto orgânico é convertido sob a ação reativa do oxigênio molecular, de tal modo que todo o carbono presente no composto orgânico seja convertido em óxidos de carbono e todo o hidrogênio presente no composto orgânico seja convertido em óxidos de hidrogênio. Todas as diferentes conversões de um composto orgânico sob a ação reativa do oxigênio molecular acham-se aqui resumidas como oxidações parciais de um composto orgânico.

Em particular, as oxidações parciais serão aqui entendidas como significando aquelas conversões de compostos orgânicos sob a ação reativa do oxigênio molecular em que o composto orgânico a ser parcialmente oxidado, após a reação ter terminado, compreende pelo menos um átomo de oxigênio mais na forma quimicamente ligada do que antes da oxidação parcial ter sido realizada.

Os gases diluentes que se comportam substancialmente de forma inerte sob as condições da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, são entendidos como significando aqueles gases diluentes cujos constituintes, sob as condições da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, cada constituinte isoladamente, permanecem inalterados até uma extensão de mais do que 95 % molares, preferivelmente até uma extensão de mais do que 99 % molares.

A carga de um leito de catalisador fixo catalisando uma etapa de reação com a mistura de gás de reação, é entendida significar a quantidade da mistura de gás de reação em litros padrão [= NI; o volume em litros que a quantidade correspondente da mistura de gases de reação deve absorver sob condições padrão, isto é, em 25 °C e 1 atm.] que é alimentada por hora ao leito de catalisador fixo, com base no volume do seu leito (as seções de material inerte puro não são contadas) (→ unidade = NI /l·h). A carga pode também basear-se apenas em um constituinte da mistura de gases de reação. Nesse caso, é o volume deste constituinte que é alimentado por hora ao leito de catalisador fixo com base no volume do seu leito.

É do conhecimento comum que a oxidação parcial e heterogeneamente catalisada de uma ampla variedade de compostos de partida orgânicos com oxigênio molecular na fase gasosa, em um leito de catalisador fixo, permite que numerosos produtos químicos de utilidade (produtos alvo) sejam obtidos. Exemplos incluem a conversão do propileno em acroleína e/ou ácido acrílico (conforme, por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão do terc-butanol, isobuteno, isobutano, isobutiraldeído ou o éter metílico de terc-butanol em metacroleína e/ou ácido metacrílico (conforme, por exemplo, as 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 da acroleína em ácido acrílico, a conversão da metacroleína no ácido metacrílico (conforme, por exemplo, a DE-A 25 26 238), a conversão do o-xileno, p-xileno ou naftaleno

em anidrido ftálico (conforme, por exemplo, A EP-A 522 871) ou os ácidos correspondentes, e também a conversão do butadieno em anidrido maleico (conforme, por exemplo, a GB-A 1 464 198 e GB-A 1 291 354), a conversão de indanos em, por exemplo, antraquinona (conforme, por exemplo, a DE-A 20 25 430), a conversão do etileno em óxido de etileno ou de propileno em óxido de propileno (conforme, por exemplo, a DE-B 12 54 137, DE-A 21 59 346, EP-A 372 972, WO 89/07101, DE-A 43 11 608, e Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie (Livro de texto de química orgânica), 17^a edição (1973), Hirzel Verlag Stuttgart, página 261), a conversão de propileno e/ou acroleína em acrilonitrila (conforme, por exemplo, a DE-A 23 51 151), a conversão do isobuteno e/ou metacroleína em metacrilonitrila (isto é, neste documento, a expressão oxidação parcial também é entendida como compreendendo a amoxidação parcial, isto é, uma oxidação parcial na presença de amônia), a desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (conforme, por exemplo, a DE-A 23 51 151), a conversão de propano em acrilonitrila ou em acroleína e/ou ácido acrílico (conforme, por exemplo, as 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), a conversão de isobutano em metacroleína e/ou ácido metacrílico, e as reações do etano para dar o ácido acético, de etileno para dar o óxido de etileno, de benzeno para dar fenol, e do 1-buteno ou 2-buteno para dar os butanodióis correspondentes, etc.

O leito de catalisador fixo tem a tarefa de induzir a oxidação parcial em fase gasosa desejada para prosseguir preferivelmente através da oxidação completa.

A reação química prossegue quando a mistura dos gases de reação flui através do leito fixo durante o tempo de permanência nele da mistura de gases de reação.

Os catalisadores de estado sólido são freqüentemente composições de óxido ou metais nobres (por exemplo, Ag). Além do

oxigênio, a composição de óxido cataliticamente ativo pode compreender apenas um outro elemento ou mais do que um outros elementos (no caso das assim chamadas composições de óxido de múltiplos elementos).

5 Frequentemente, as composições de óxido cataliticamente ativo usadas são aquelas que compreendem mais do que um elemento metálico, especialmente de metal de transição. Neste caso, faz-se referência às composições de óxido de múltiplos metais. Tipicamente, estas não são simples misturas físicas de óxidos de seus constituintes elementares, mas, ao invés, são misturas de policompostos complexos destes elementos. Na prática,
10 as composições sólidas cataliticamente ativas acima mencionadas são geralmente usadas conformadas em uma ampla variedade de diferentes geometrias (anéis, cilindros sólidos, esferas etc.). A conformação (no corpo conformado) pode ser efetuada de uma maneira tal que a composição cataliticamente ativa seja conformada como tal (por exemplo em extrusoras
15 ou aparelhos de produção de tabletes), de modo que o resultado seja um assim chamado catalisador não suportado, ou pela aplicação da composição ativa a um suporte pré-conformado (conforme, por exemplo, a WO 2004/009525 e a WO 2005/113127).

Exemplos de catalisadores que são adequados para as
20 oxidações parciais de fase gasosa de leito fixo heterogeneamente catalisadas da invenção, de pelo menos um composto de partida orgânico, podem ser encontrados, por exemplo, na DE-A 100 46 957, na EP-A 1 097 745, na DE-A 44 31 957, na DE-A 100 46 928, na DE-A 199 10 506, na DE-A 196 22 331, na DE-A 101 21 592, na EP-A 700 714, na DE-A 199 10 508, na EP-A
25 415 347, na EP-A 471 853 e na EP-A 700 893.

Tipicamente, as oxidações parciais de fase gasosa homogeneamente catalisadas prosseguem de forma altamente exotérmica. Por causa de uma multiplicidade de possíveis reações paralelas e/ou subseqüentes, a única medida do uso do catalisador é normalmente insuficiente com respeito

a uma conversão altamente seletiva do pelo menos um composto de partida orgânico a ser oxidado parcialmente ao produto alvo desejado. Ao invés disso, é adicionalmente necessário, para um desempenho altamente seletivo de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada em um leito de catalisador fixo, controlar o perfil da temperatura de reação ou o perfil da temperatura do leito de catalisador fixo na direção do fluxo da mistura do gás de reação até uma certa extensão. Por razões de remoção do calor, tais oxidações parciais são, portanto, em geral, realizadas em reatores de leito fixo “isotérmicos” em que o leito de catalisador fixo é disposto instalado dentro de uma câmara de reação, ao redor da qual um portador de calor fluido (um dispositivo de troca de calor) que toque na casca do material da câmara de reação (a parede da câmara de reação) (que se ache em contato com ela) é conduzido para fora da câmara de reação com a finalidade de troca de calor indireta. Por exemplo, o leito de catalisador fixo pode ser disposto nos tubos do catalisador de um reator de feixes de tubos, ao redor dos quais uma fusão de sal ou uma fusão de metal são conduzidas (passadas) para remoção de calor.

Além disso, os reagentes são tipicamente diluídos com um gás que seja substancialmente inerte sob as condições da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada e seja capaz de absorver calor da reação liberada com sua capacidade de calor.

A mistura de gases de reação de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico compreenderá, portanto, além do pelo menos um composto de partida orgânico e oxigênio molecular, em geral, adicionalmente, pelo menos um gás diluente inerte.

Um dos gases diluentes inertes mais freqüentemente usados é o nitrogênio molecular que é automaticamente usado quando quer que a fonte de oxigênio usada para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente

catalisada seja ar.

Outro gás diluente inerte usado em muitos casos é o vapor, por causa da sua disponibilidade geral.

Outros gases diluentes inertes tipicamente usados são os gases nobres (por exemplo, Ne, Ar, Ne) ou os óxidos de carbono CO₂ e/ou CO.

O uso dos gases diluentes com capacidade máxima de calor molar é em particular comumente usado com vantagem (conforme, por exemplo, a EP-A 253 409). Por exemplo, no caso de uma oxidação parcial de um composto de partida orgânico insaturado, estes freqüentemente incluem hidrocarbonetos saturados, por exemplo propano no caso de uma oxidação parcial de propileno em acroleína e/ou ácido acrílico.

Em muitos casos, o gás de ciclo é também usado como um gás diluente inerte (conforme, por exemplo, a EP-A 1 180 508). O gás de ciclo refere-se ao gás residual que permanece após um estágio ou múltiplos estágios (na oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de múltiplos estágios de pelo menos um composto de partida orgânico), a oxidação parcial em fase gasosa, ao contrário da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de um estágio, é realizada não em uma, mas, ao invés, em pelo menos duas seções do reator (câmaras de reação) conectadas em séries (a qual pode fundir-se em uma outra de forma inteira em uma camisa comum ou ser acomodada em dois reatores espacialmente separados conectados em série), em cujo caso, se apropriado, o gás inerte e/ou o oxidante são suplementados entre seções sucessivas do reator ou reatores; estágios múltiplos são empregados especialmente quando a oxidação parcial prossegue em etapas sucessivas; nestes casos, é freqüentemente apropriado otimizar tanto o leito de catalisador fixo quanto as outras condições de reação à etapa de reação particular, e realizar a etapa de reação em uma seção reservada do reator ou em um reator reservado, isto é, como um, ou em um, estágio de reação separado; entretanto, ela pode também ser empregada

quando, por razões de remoção do calor ou por outras razões (conforme, por exemplo, a DE-A 199 02 562), a conversão é dispersa através de uma pluralidade de seções do reator ou reatores conectados em série; um exemplo de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada
5 frequentemente realizada em dois estágios é a oxidação parcial do propileno em ácido acrílico; no primeiro estágio de reação, o propileno é parcialmente oxidado em acroleína e, no segundo estágio de reação, a acroleína em ácido acrílico; a preparação de ácido metacrílico comumente partindo-se do isobuteno, é também frequentemente realizada em dois estágios, de uma
10 maneira correspondente; entretanto, ambas as oxidações parciais acima mencionadas podem também ser realizadas em um estágio (ambas as etapas em uma seção do reator sobre um leito de catalisador fixo com o catalisador catalisando ambas as etapas) quando cargas catalisadoras adequadas são usadas, como descrito, por exemplo, na DE-A 101 21 592 quanto à oxidação
15 parcial do propileno em ácido acrílico, para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto orgânico quando o produto alvo tenha sido removido mais ou menos seletivamente (por exemplo, pela absorção em um solvente adequado ou por condensação fracionária) da mistura gasosa do produto. Em geral, consiste predominantemente dos gases
20 diluentes inertes usados para a oxidação parcial, e também de vapor tipicamente formado como um subproduto na oxidação parcial ou adicionado como um gás diluente e óxidos de carbono formados por oxidação completa indesejável. Em alguns casos, também compreende pequenas quantidades de oxigênio molecular não consumido na oxidação parcial (oxigênio residual)
25 e/ou de composto de partida orgânico não convertido.

Entretanto, os gases diluentes inertes usados são não apenas úteis na absorção do calor da reação, mas também em geral garantem simultaneamente operação segura da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada do pelo menos um composto de partida

orgânico, por manter a mistura de gás de reação ou fora da faixa de explosão ou dentro de uma região da faixa de explosão que seja ainda seguramente controlável.

5 Apesar das medidas externas e internas descritas para controlar (regular) a temperatura de reação ou a temperatura do leito de catalisador fixo, é necessário distinguir entre a “temperatura do leito de catalisador fixo” e a “temperatura efetiva do leito de catalisador fixo”, por causa da diferença entre eles, a qual normalmente existe a despeito destas medidas.

10 A temperatura do leito de catalisador fixo é entendida como significando a temperatura do leito de catalisador fixo quando o processo de oxidação parcial é realizado, mas na ausência teórica de uma reação química (isto é, sem a influência do calor da reação) (isto é, a influência do portador de calor fluido conduzido fora da câmara de reação é incluída da mesma maneira como quando o processo de oxidação parcial é realizado). Ao
15 contrário, temperatura efetiva do leito de catalisador fixo é entendida como significando a temperatura real do leito de catalisador fixo com a inclusão adicional da oxidação parcial. Quando a temperatura do leito de catalisador fixo não é constante ao longo do leito de catalisador fixo (por exemplo no caso de uma pluralidade de zonas de temperatura), a expressão temperatura do
20 leito de catalisador fixo neste documento significa a média (numérica) da temperatura ao longo do leito de catalisador fixo. Entretanto, o processo de acordo com a invenção é especialmente adequado quando a temperatura do leito de catalisador fixo é constante ao longo do leito de catalisador fixo na direção do fluxo da mistura de gases de reação.

25 É significativo no contexto acima mencionado que a temperatura da mistura de gases de reação (e daí também a temperatura efetiva do leito de catalisador fixo) quando ela passa através do leito de catalisador fixo na direção do fluxo da mistura de gases de reação, no estágio particular de reação tipicamente passa através de um valor máximo (o assim

chamado valor de ponto quente). A diferença entre o valor de ponto quente e a temperatura do leito de catalisador fixo na posição do valor de ponto quente é referida como a expansão de ponto quente ΔT^{HB} . Isto é atribuível, *inter alia*, à concentração de reagente na mistura de gases de reação estando em um
5 máximo na admissão (entrada) da mistura de gases de reação dentro do leito de catalisador fixo, o que causa índices de reação particularmente elevados, os quais são acompanhados por evolução particularmente elevada do calor de reação por tempo unitário (na entrada no leito de catalisador fixo, a mistura de gases de reação geralmente tem substancialmente a temperatura do leito de
10 catalisador fixo).

Usualmente, as oxidações parciais de fase gasosa heterogeneamente catalisadas requerem temperaturas de leito de catalisador fixo elevadas para conversões de reagentes economicamente viáveis da oxidação parcial com base em passagem única da mistura de gases de reação
15 através do leito de catalisador fixo. Em geral, estas são de umas poucas centenas de graus centígrados, tipicamente de 100 a 600 °C, freqüentemente de 150 a 500 °C, usualmente de 200 ou 250 a 450 °C.

A pressão de trabalho nas oxidações parciais de fase gasosa heterogeneamente catalisadas sobre um leito de catalisador fixo, pode ser
20 abaixo de 1 atm ou acima de 1 atm. Em geral, situa-se na faixa de ≥ 1 a 20, ou a 10 atm. É de conhecimento comum que as oxidações parciais de fase gasosa heterogeneamente catalisadas de pelo menos um composto orgânico sobre um leito de catalisador fixo instalado recentemente em uma câmara de reação, podem ser operadas substancialmente de forma contínua através de períodos
25 prolongados através daquele e do mesmo leito de catalisador fixo. Neste caso, as condições de reação podem geralmente ser retidas em um nível substancialmente constante.

Entretanto, o leito de catalisador fixo normalmente perde a qualidade no decurso do tempo de operação. Em geral, a atividade específica

do volume do leito de catalisador fixo, em particular se deteriora (quanto mais elevada a temperatura do leito de catalisador necessário para uma certa conversão do reagente com base em passagem única da mistura de gases de reação através do leito de catalisador fixo sob condições de reação de outra forma imutáveis, menor a atividade específica do volume do leito de catalisador fixo). Usualmente, a seletividade da formação do produto alvo também sofre.

Uma atividade decrescente específica do volume, de um leito de catalisador fixo, é desvantajosa em particular porque isto reduz a conversão de reagente com base em passagem única da mistura de gases de reação através do leito de catalisador fixo sob condições de operação de outra forma constante com tempo de operação crescente do leito de catalisador fixo, o que reduz a produção de tempo espacial pretendida do produto alvo em uma usina de produção.

A EP-A 990 636 e a EP-A 1 106 598 tentam considerar o desenvolvimento acima mencionado na operação de longo prazo de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico através de um e do mesmo leito de catalisador fixo mediante aumento gradual da temperatura do leito de catalisador fixo no decurso do tempo de operação sob condições de operação de outra forma substancialmente constante, de modo a reter substancialmente a conversão do reagente em uma passagem única da mistura de gases de reação através do leito de catalisador fixo.

Neste documento, o índice de desativação de um leito de catalisador fixo refere-se ao aumento na temperatura do leito de catalisador fixo que é necessário para reter a conversão do reagente em passagem única da mistura de gases de reação através do leito de catalisador fixo (sob condições do processo de outra forma imutável) elevado a um tempo de operação de um ano (365 dias).

Entretanto, uma desvantagem do procedimento recomendado na EP-A 990 636 e na EP-A 1 106 598 é que, com o aumento da elevação da temperatura do leito de catalisador fixo, seu processo de envelhecimento é geralmente acelerado, o que se dá porque, na consecução de um valor máximo da temperatura do leito de catalisador fixo, o leito de catalisador fixo é tipicamente trocado completamente e um leito de catalisador fixo completamente não utilizado é instalado recentemente na câmara de reação (a desativação pode não mais ser equilibrada por um aumento na temperatura do leito de catalisador fixo).

As DE-A 103 51 269, DE-A 103 50 812, DE-A 103 50 822, EP-A 614 872 e DE-A 103 50 822 recomendam retardar a necessidade de trocar completamente o leito de catalisador fixo mediante regeneração do leito de catalisador fixo de tempos em tempos (isto é, interromper o processo para a oxidação parcial em fase gasosa de leito fixo heterogeneamente catalisado de tempos em tempos e, por exemplo, conduzir uma mistura quente de oxigênio molecular e gás inerte através do leito de catalisador fixo). No entanto, uma desvantagem deste procedimento é que sua eficácia é exaurida com o aumento do tempo global de operação.

Como uma outra medida para retardar a necessidade de trocar completamente o leito de catalisador fixo, a DE-A 10 2004 025 445 recomenda um aumento na pressão de trabalho na fase gasosa. Entretanto, uma desvantagem desta medida é que sua eficácia é da mesma forma exaurida com o aumento do tempo global de operação, e que ela simultaneamente necessita de um aumento na saída de compressão.

Como um outro meio de retardar uma alteração completa do leito de catalisador fixo, a DE-A 102 32 748 e WO 2004/009525 recomenda substituir apenas uma de suas partes com uma substituição do leito de catalisador fixo cuja atividade específica do volume deve ser igual àquela da parte do leito de catalisador fixo substituída em seu estado recém-instalado na

câmara de reação.

5 Desta maneira, é possível recuperar a conversão do reagente requerida (com base na passagem única da mistura de gás de reação através do leito de catalisador fixo) sob condições do processo de outra forma inalterado com um aumento comparativamente restrito na temperatura do leito de catalisador fixo (em comparação com a temperatura do leito de catalisador fixo necessário para a mesma conversão do reagente com o leito de catalisador fixo originalmente recém-instalado na câmara de reação).

10 Entretanto, uma desvantagem do procedimento descrito na DE-A 102 32 748 e na WO 2004/009525, é que, após a substituição parcial do leito de catalisador fixo, o índice de desativação do leito de catalisador fixo resultante após a substituição parcial, no decurso da sua operação em temperaturas que garantam a conversão requerida do reagente, é aumentado (em comparação com o índice de desativação do leito de catalisador fixo recém-instalado na câmara de reação com um modo de operação de outra forma correspondente objetivado na mesma conversão de reagente), o que se dá porque a extensão do tempo disponível após a substituição parcial até a necessidade de uma alteração completa do leito de catalisador fixo, é comparativamente restringida.

20 É, portanto, um objeto da presente invenção prover uma forma de realização melhorada de uma substituição parcial de um leito de catalisador fixo gasto, o qual seja acompanhado por um índice de desativação inferior do leito de catalisador fixo resultante após a substituição parcial em um modo de operação que seja objetivado na mesma conversão de reagente e também corresponda de outra forma que não seja o caso quanto a uma substituição parcial de acordo com a DE-A 102 32 748 e WO 2004/009525.

25 Conseqüentemente, um processo foi encontrado para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico com oxigênio molecular sobre um leito de

catalisador fixo recém-instalado em uma câmara de reação, na qual, para os fins da oxidação parcial, uma mistura de gases de reação compreendendo o pelo menos um composto de partida orgânico e o oxigênio molecular, é conduzida através do leito de catalisador fixo e o calor da reação é removido por troca indireta do calor com um portador de calor fluido conduzido para fora da câmara de reação e, quando o aumento do tempo de operação é acompanhado por um aumento da redução na qualidade do leito de catalisador fixo, não o leito de catalisador fixo inteiro, mas apenas uma sua porção, é substituída por uma parte do leito de catalisador fixo de substituição (geralmente com catalisador recém-preparado), em que a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição é menor do que a atividade específica do volume da parte substituída do leito de catalisador fixo em seu estado recém-instalado.

Como já mencionado, a medida empregada para a atividade específica do volume de uma carga do leito de catalisador fixo (ou uma tal seção), com volume idêntico do leito, é a temperatura da carga do leito de catalisador fixo que é necessária para se obter a conversão do reagente desejada (na produção em escala industrial) com base na passagem única da mistura do gás de reação através da carga do leito de catalisador fixo sob condições do processo de outra forma idênticas (composição idêntica da mistura do gás de reação, carregamento idêntico da carga do leito de catalisador fixo com a mistura de gases de reação). Quanto mais elevada a temperatura requerida, menor a atividade específica do volume. Alternativamente, em temperatura idêntica da carga do leito de catalisador fixo e das outras condições idênticas do processo ou condições de operação (composição idêntica da mistura de gases de reação, carregamento idêntico da carga do leito de catalisador fixo com a mistura dos gases de reação), é possível empregar a conversão do reagente resultante com base na passagem única através do leito de catalisador fixo. Quanto mais elevada a conversão do

reagente obtida, mais elevada atividade específica do volume.

A atividade específica do volume (isto é, normalizada para a unidade do volume do leito) pode ser reduzida de uma maneira simples, por exemplo pela diluição homogênea de uma quantidade básica de corpos catalisadores conformados uniformemente produzidos com corpos diluentes conformados inertes. Quanto mais elevada a fração selecionada dos corpos diluentes conformados inertes, menor a quantidade da composição ativa e a atividade catalisadora presente em um certo volume do leito. Os corpos diluente conformados inertes são entendidos significar corpos conformados daqueles materiais que se comportam substancialmente de forma inerte com respeito à oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, isto é, tanto quanto possível não causar substancialmente nenhuma conversão de reagente. Tais materiais úteis para a maioria da oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada dos compostos de partida orgânicos, são, por exemplo, óxidos de alumínio porosos ou não porosos, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carboneto de silício, silicatos tais como o silicato de magnésio ou o silicato de alumínio, ou esteatita.

A geometria de tais corpos diluentes conformados inertes pode, em princípio, ser como desejado. Em outras palavras, eles podem, por exemplo, ser esferas, polígonos, cilindros sólidos ou anéis. Preferivelmente, de acordo com a invenção, os corpos diluentes conformados inertes selecionados serão aqueles cuja geometria corresponda àquela dos corpos catalisadores conformados a serem diluídos com eles. Entretanto, um decréscimo na atividade específica do volume é também possível, por exemplo com geometria uniforme e tipo de composição ativa de um corpo catalisador conformado revestido, reduzindo a espessura da camada da composição ativa aplicada ao suporte ou, em uma mistura de catalisadores revestidos com a mesma geometria, porém com diferente proporção em peso da composição ativa, aumentando-se a proporção dos corpos catalisadores

conformados com proporção inferior em peso da composição ativa. Um efeito semelhante pode também ser obtido, por exemplo pela mudança da relação da mistura apropriadamente em misturas de catalisadores não suportados e de catalisadores revestidos (com composição ativa idêntica). Naturalmente, as
5 variantes descritas podem também ser empregadas em combinação. Entretanto, a atividade específica do volume também pode ser reduzida com a mesma composição elementar da composição ativa e com o mesmo processo de conformação, reduzindo-se a área superficial específica da composição ativa, por exemplo pelo tratamento térmico da composição ativa em
10 temperatura elevada e/ou através de um período prolongado.

Observar-se-á que a atividade específica do volume também pode ser influenciada, por exemplo, com conformação idêntica, mudando a composição elementar da composição ativa e, por exemplo, reduzindo a proporção daqueles constituintes elementares que são particularmente
15 benéficos para a atividade aumentada. Alternativamente, é também possível diluir as próprias composições ativas, na preparação da composição ativa, por exemplo pela incorporação de materiais de diluição inertes, tais como o dióxido de silício severamente queimado dentro da mistura seca dos compostos de partida a serem termicamente tratados. As diferentes
20 quantidades adicionadas do material de diluição levam automaticamente às diferentes atividades. Quanto mais material de diluição é acrescentado, menor será a atividade resultante. Todas as medidas acima mencionadas, cada uma isoladamente ou em qualquer combinação, são úteis para controlar a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição no
25 sentido inventivo. Isto inclui não menos também a possibilidade de aumentar a dimensão mais longa do corpo de suporte (por exemplo o diâmetro da esfera de suporte) com a mesma conformação geométrica de um catalisador revestido e a mesma espessura de revestimento e o mesmo revestimento de composição ativa.

O fundamento para os preceitos inventivos é o fato de que um leito de catalisador fixo recém-instalado em uma câmara de reação perde sua qualidade através do leito de catalisador fixo de uma maneira não homogênea, não uniforme no decurso do tempo de operação de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico realizada através dele (conforme, por exemplo, a WO 2004/009525). A causa disto pode, por exemplo, ser a formação de pontos quentes e/ou o enriquecimento não homogêneo de venenos catalisadores presentes na mistura de gases de reação (as misturas de gases de reação em escala industrial iniciam dos materiais brutos que não são altamente puros). Independente da causa específica, quanto mais elevada porém a temperatura efetiva do leito de catalisador fixo na seção do leito de catalisador fixo em questão, mais rapidamente a desativação na seção do leito de catalisador fixo particular ocorre.

Quando, após um tempo de operação prolongado, uma tal seção desproporcionalmente desativada do leito de catalisador fixo é então substituída por uma parte do leito de catalisador fixo de substituição cuja atividade específica do volume corresponde à atividade específica do volume da seção do leito de catalisador fixo substituída em seu estado recém-instalado, o leito de catalisador fixo global então consistindo de duas sub-seções. Uma se acha no estado original recente, a outra em um estado desativado subproporcionalmente pela operação precedente. De modo a obter-se a mesma conversão do reagente como em um leito de catalisador fixo completo recém-instalado na câmara de reação sob condições de operação de outra forma imutáveis com um tal leito de catalisador fixo, com base na passagem única da mistura de gases de reação, uma temperatura mais elevada do leito de catalisador fixo é requerida no primeiro caso, do que no último caso. Entretanto, isto causa uma temperatura do leito de catalisador fixo efetivo desproporcionalmente aumentada na parte do leito de catalisador fixo

de substituição recente, uma vez que a atividade de uma carga do leito de catalisador recente cresce de uma maneira mais elevada do que linear dentro da temperatura de operação crescente (conforme a EP-A 099 636 e EP-A 1 106 598). Uma proporção de conversão ainda menor do que antes da mudança
5 parcial do leito de catalisador é responsável pela seção do leito de catalisador fixo não transformado. Em conjunto, isto causa um índice de desativação mais elevado do que no caso da operação do leito de catalisador fixo recém-instalado em si, inteiramente dentro da câmara de reação.

Quando a parte do leito de catalisador fixo de substituição, ao
10 contrário, tiver uma atividade específica do volume menor do que a seção do leito de catalisador fixo substituído em seu estado recém-instalado, ela requer uma temperatura do leito de catalisador fixo ainda mais elevada para se obter a conversão desejada do reagente, mas a seção do leito de catalisador fixo não transformada neste caso tem de contribuir para uma proporção
15 comparativamente aumentada da conversão (naturalmente, as considerações acima sempre admitem a retenção da composição da mistura de gases de reação e da carga do leito de catalisador fixo com a mistura dos gases de reação). Isto é geralmente acompanhado por expansões do ponto quente inferiores ΔT^{HB} e o resultado final é de índices de desativação normalmente
20 menores do que no caso de uma parte do leito de catalisador fixo de substituição com uma atividade específica do volume que corresponda àquela no estado originalmente recém-instalado. Entretanto, a consequência de um tal índice de desativação comparativamente reduzido é normalmente um tempo de operação global aumentado até que uma mudança do leito de
25 catalisador fixo seja necessária. Em outras palavras, a atração do processo de acordo com a invenção consiste em muito substancialmente ativar o potencial catalítico da seção não transformada, anteriormente sub-utilizada, do leito de catalisador fixo, e acessá-la subseqüentemente. Este procedimento explícita e surpreendentemente inclui mudanças do leito de catalisador fixo parciais em

que a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição é menor do que a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo substituído no momento de sua substituição. Entretanto, os corpos catalisadores conformados na parte do leito de catalisador fixo de substituição normalmente são ou compreendem corpos catalisadores conformados recém-preparados. A razão de uma outra vantagem econômica do procedimento da invenção sobre o procedimento da técnica anterior é que uma atividade menor específica do volume, da parte do leito de catalisador fixo de substituição é acompanhada, por exemplo, por uma proporção aumentada dos corpos diluentes conformados inertes, o que reduz a despesa financeira para a parte do leito de catalisador fixo de substituição. Em vez de exercer a vantagem econômica de um índice de desativação inferior, é naturalmente também possível, alternativamente, aumentar a carga do leito de catalisador fixo com a mistura de gases de reação e, assim, por exemplo, aumentar o rendimento de espaço-tempo do produto alvo, ao mesmo tempo em que se mantém o índice de desativação anterior.

Vantajosamente, de acordo com a invenção, a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição, será tal que, com base na mesma conversão de reagente em passagem única da mistura de gases de reação, através do leito de catalisador fixo e da composição da mesma mistura de gases de reação, e carregamento do leito de catalisador fixo com a mistura dos gases de reação, a diferença $d\Delta T$ entre a expansão ΔT_n^{HB} dos pontos quentes após a mudança parcial do leito de catalisador fixo, e a expansão ΔT_v^{HB} dos pontos quentes (imediatamente) antes da mudança parcial do leito de catalisador fixo ($d\Delta T = \Delta T_n^{HB} - \Delta T_v^{HB}$) é ≤ 30 °C. A atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição é preferivelmente tal que $d\Delta T$ seja ≤ 25 °C, ou ≤ 20 °C, ou ≤ 15 °C, melhor ≤ 10 ou ≤ 5 °C, mais vantajosamente ≤ 0 °C, ou ≤ -5 °C, ou ≤ -10 °C, em muitos casos ≤ -15 °C ou até -20 °C. Em geral, $d\Delta T$ não será < -20

°C. Preferência é dada aos processos de acordo com a invenção, em que $d\Delta T$ seja de -15 a +10 °C. Preferência particular é dada àqueles processos de acordo com a invenção, em que $d\Delta T$ seja de -10 °C a 0 °C. Igualmente conveniente é uma $d\Delta T$ de -5 °C a 0 °C.

5 Por meio de exemplo, a câmara de reação do processo de acordo com a invenção pode ser o interior de um tubo (catalisador ou de reação) em que o leito de catalisador fixo seja instalado e ao redor de cujo exterior o portador de calor fluido seja conduzido. Este pode, em princípio, ser conduzido em co-corrente, em contra-corrente ou em corrente cruzada à
10 mistura de gases de reação conduzida através do tubo de reação. Apropriadamente, o tubo catalisador é disposto em um reator de feixes de tubos.

 Em outras palavras, apropriadamente de acordo com a invenção, a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada da
15 invenção do pelo menos um composto de partida orgânico, será realizada na escala industrial em um reator de leito fixo em um tubo catalisador múltiplo (reator de feixe de tubos). Tais reatores são de um tipo correspondente aos trocadores de calor de casco-e-tubo (em princípio, porém, qualquer outro tipo de trocadores de calor indiretos é útil para acomodar o leito de catalisador
20 fixo para o processo de acordo com a invenção). Em outras palavras, seu projeto costumeiro consiste de um vaso geralmente cilíndrico em que uma multiplicidade de tubos (de reação) (normalmente idênticos) correspondentes aos tubos de resfriamento de um trocador de calor de casco-e-tubo, é acomodada em disposições tipicamente verticais. Estes tubos catalisadores,
25 dos quais cada um compreende um leito (normalmente muito substancialmente idêntico) do leito de catalisador fixo a ser usado (uma disposição de leito fixo da carga de catalisador correspondente), são protegidos com selagem por suas extremidades tipicamente em placas de tubos e apropriadamente abertos dentro de uma capela ligada ao vaso na

extremidade superior e na extremidade inferior. Através destas capelas, a misturas de gases de reação que flui através dos tubos catalisadores é alimentada e removida, de modo que o interior de cada tubo catalisador corresponda a uma câmara de reação da invenção longitudinalmente estendida
5 (muito substancialmente uniforme).

O portador de calor fluido (o meio de troca de calor fluido) é conduzido através do espaço que circunda os tubos catalisadores, de modo a remover (orientar) o calor de reação (o calor do processo). Após deixar o vaso, o portador de calor fluido aquecido é trazido de volta à sua temperatura original antes de ele ser alimentado de volta ao vaso de reação (conforme, por
10 exemplo, a DE-A 30 42 468).

Quando o portador de calor (meio de troca de calor) entra no reator em diferentes (várias) alturas ao longo dos tubos catalisadores (tubos de reação), referência será feita neste documento para o uso de uma pluralidade
15 de circuitos de meios de troca de calor ou mesmo a um reator de múltiplas zonas (os circuitos individuais são em geral substancialmente separados um do outro por folhas de separação adequadas). Quando o portador de calor (o meio de troca de calor) entra apenas em uma altura (para estes casos, preferência é dada ao processo de acordo com a invenção), referência é feita,
20 aqui, a um circuito de meios de troca de calor ou ainda a um reator de uma zona, mesmo quando este circuito seja operado não com uma bomba, mas com uma pluralidade de bombas, por razões de conveniência.

Em outras palavras, o processo de acordo com a invenção compreende, como uma forma de realização, especialmente processos para a
25 oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico com oxigênio molecular sobre um leito de catalisador fixo recém instalado dentro das câmaras de reação (dentro dos tubos catalisadores) de um reator de leito fixo de múltiplos tubos catalisadores, em que, para os fins da oxidação parcial, uma mistura de gases

de reação compreendendo o pelo menos um composto de partida orgânico e o oxigênio molecular, é conduzido através de um leito de catalisador fixo e o calor da reação é removido por troca de calor indireta com um portador de calor fluido para fora das câmaras de reação (tubos catalisadores), e, quando o aumento do tempo de operação é acompanhado por um aumento da redução na qualidade do leito de catalisador fixo, a qualidade do leito de catalisador fixo é recuperada pela substituição não do leito de catalisador fixo inteiro, mas apenas de uma porção deste, mediante uma parte do leito de catalisador fixo de substituição no tubo catalisador respectivo, em que a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição é menor do que a atividade específica do volume da parte substituída do leito de catalisador fixo em seu estado recém-instalado. Isto é especialmente verdadeiro quando o portador de calor é conduzido dentro do reator apenas em uma altura ao longo dos tubos catalisadores, e é assim um reator de uma zona. Todas as declarações apresentadas acerca do processo de acordo com a invenção, neste documento, dizem respeito especialmente a estas duas formas de realização, especialmente da quantificações de $d\Delta T$.

Exemplos de reatores de leito fixo de tubos catalisadores múltiplos de uma zona e de múltiplas zonas, utilizáveis de acordo com a invenção, podem ser encontrados, por exemplo, nos documentos DE-A 100 24 348, DE-A 198 36 792, DE-A 100 32 304, WO 01/87476, DE-A 199 10 508, DE-A 199 10 506, DE-A 199 27 624, DE-A 199 48 241, DE-A 199 48 248, DE-A 199 48 523, DE-A 199 55 168, DE-A 101 34 026, DE-A 101 01 695, USA 5.442.108, EP-A 911 313, EP-A 1 097 745, DE-A 101 37 768, DE-A 101 35 498 e DE-A 100 40 781.

Tipicamente, os tubos catalisadores são fabricados de aço ferrítico e freqüentemente têm uma espessura de parede de 1 a 3 mm. Seu diâmetro interno é, em muitos casos, de 20 a 30 mm, freqüentemente de 21 a 26 mm. Normalmente, o comprimento dos tubos se estende a uns poucos

metros (um comprimento de tubo catalisador típico situa-se na faixa de 2 a 4 metros, freqüentemente de 2,5 a 3,5 metros). Destes, geralmente pelo menos 60 %, freqüentemente pelo menos 75 %, são ocupados pelo leito de catalisador fixo. Apropriadamente de acordo com a invenção, o número de
5 tubos catalisadores acomodados nos vasos monta em pelo menos 5000, de preferência em pelo menos 10000. Freqüentemente o número de tubos catalisadores acomodados no vaso é de 15000 a 30000, ou a 40000. Os reatores de feixes de tubos tendo uma quantidade de tubos catalisadores acima de 50000 usualmente constituem uma exceção. Dentro do vaso, os tubos
10 catalisadores são normalmente homogeneamente distribuídos, a distribuição sendo apropriadamente selecionada de tal modo que a separação dos eixos internos centrais dos tubos catalisadores mutuamente adjacentes (o assim chamado lote de tubos catalisadores) é de 30 a 50 mm, freqüentemente de 35 a 45 mm (conforme, por exemplo, a EP-A 468 290).

15 Portadores de calor fluido úteis para o processo de acordo com a invenção, são bem geralmente, mas especialmente no caso de um reator de leito fixo de múltiplos tubos catalisadores, fusões de sais, por exemplo os sais de nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio. Em alguns casos, é também possível, dependendo do seu ponto de
20 fusão, usar as fusões dos metais de baixo ponto de fusão, tais como o sódio, o mercúrio e as ligas de diferentes metais.

O meio de troca de calor, o portador de calor, pode, de uma maneira simples, ser conduzido substancialmente de maneira longitudinal direta (em co-corrente, em contra-corrente à mistura de gases de reação) aos
25 tubos catalisadores. Entretanto, a possibilidade também existe de se implementar este fluxo longitudinal (em co-corrente ou em contra-corrente à mistura de gases de reação) apenas observado através do reator inteiro, e de se sobrepor um fluxo cruzado sobre este fluxo longitudinal dentro do reator, em virtude de um arranjo, em sucessão ao longo dos tubos catalisadores, de

discos de deflexão que deixem as seções de cruzamento de passagem livres, de modo a resultar em um perfil de fluxo serpenteante do meio de troca de calor na seção longitudinal através do feixe de tubos. Em geral, o meio de troca de calor deixa o vaso (reator) com uma temperatura (causada pela exotermicidade da reação) que se situa acima de sua temperatura de admissão (frequentemente ≥ 0 a 10 °C, frequentemente ≥ 2 a 8 °C, em muitos casos ≥ 3 a 6 °C.

As declarações acima e todas as outras sobre o processo de acordo com a invenção neste documento, têm validade especialmente quanto à oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada do propileno em acroleína e/ou ácido acrílico, do isobuteno em metacroleína e/ou ácido metacrílico, da (met)acroleína em ácido (met)acrílico, do propano em acroleína e/ou ácido acrílico, e do isobuteno em metacroleína e/ou ácido metacrílico. Naturalmente, elas são também válidas para todas as outras oxidações parciais apresentadas no início deste documento.

É conveniente, de acordo com a invenção, quando o leito de catalisador fixo recém-instalado dentro da câmara de reação no processo de acordo com a invenção, é configurado de uma maneira conveniente de acordo com a invenção, de tal modo que sua atividade específica do volume varie na direção do fluxo da mistura de gases de reação. Com vantagem particular, ele será configurado de tal modo que sua atividade específica do volume na direção do fluxo da mistura dos gases de reação aumente abruptamente pelo menos uma vez, ou de uma maneira às etapas ou continuamente.

Com vantagem particular, o leito de catalisador fixo recém-instalado dentro da câmara de reação não compreende qualquer decréscimo na atividade específica do volume na direção do fluxo da mistura de gases de reação. É também conveniente, de acordo com a invenção, quando os catalisadores do leito de catalisador fixo recém-instalado na câmara de reação têm apenas uma composição ativa que, com particular vantagem, seja

conformada em uma geometria de corpo conformado único usada neste leito de catalisador fixo. Além disso, é conveniente, de acordo com a invenção, quando este tipo de catalisador acima mencionado em sua forma recém-preparada seja também usado como o único catalisador para a parte de substituição do leito de catalisador fixo.

É igualmente conveniente, de acordo com a invenção, quando apenas um tipo de corpo diluente conformado inerte seja adicionalmente usado dentro do leito de catalisador fixo recém-instalado dentro da câmara de reação. Este corpo diluente conformado deve então, apropriadamente, também ser usado para a parte do leito de catalisador fixo de substituição. O procedimento da invenção é assim particularmente vantajoso quando a parte de substituição do leito de catalisador fixo do leito de catalisador fixo substituído em seu estado recém-instalado na câmara de reação difira um do outro apenas pela proporção aumentada dos corpos diluentes conformados na parte de substituição do leito de catalisador fixo.

O procedimento da invenção será descrito em detalhes abaixo, sem qualquer espécie de restrições de sua validade geral e usando o processo de uma oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de propileno em acroleína e/ou ácido acrílico meramente como um exemplo (no entanto, estas observações são aplicáveis correspondentemente a outros processos possíveis de acordo com a invenção para a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de outros compostos de partida orgânicos e produtos alvo). Todas as afirmações feitas neste documento dizem respeito, em particular, a estes dois processos. O material bruto de propileno necessário a este respeito é geralmente alimentado à mistura de gases de reação a ser usada como um constituinte de propileno de graduação polimérica ou de graduação química (conforme a WO 2004/009525). Observar-se-á que uma desidrogenação ou oxidesidrogenação parciais heterogeneamente catalisadas de propano, podem também funcionar como a fonte de propileno, como

descrito, por exemplo, nas WO 01/96270 e DE-A 103 16 039, WO 01/95271, DE-A 33 13 573, WO 03/011804, DE-A 102 45 585, DE-A 10 2004 129 e DE-A 10 2005 013 039.

5 Tendo em vista que a oxidação parcial em fase gasosa de leito fixo heterogeneamente catalisada de propileno em ácido acrílico prossegue em duas etapas sucessivas no tempo através da acroleína como o composto intermediário, ela pode, como já mencionado, ser realizada em um ou dois estágios.

10 À parte da mudança do leito de catalisador fixo parcial da invenção, uma oxidação parcial heterogeneamente catalisada, de dois estágios, da invenção, de propileno em ácido acrílico, pode ser realizada com o uso de uma mistura de gases de reação de partida compreendendo propileno, por exemplo como descrito nos documentos EP-A 700 714 (primeiro estágio de reação; como nele descrito, mas também no modo de
15 contra-corrente correspondente de banho de sal e misturas de gases de reação de partida através do reator de feixes de tubos), EP-A 700 893 (segundo estágio de reação; como nele descrito, porém também no método de contra-corrente correspondente), WO 04/085369 (especialmente este documento é considerado como sendo uma parte integral do presente documento) (como
20 um processo de dois estágios), WO 04/085363, DE-A 103 13 212 (primeiro estágio de reação), EP-A 1 159 248 (como um processo de dois estágios), EP-A 1 159 246 (segundo estágio de reação), EP-A 1 159 247 (como um processo de dois estágios), DE-A 199 48 248 (como um processo de dois estágios), DE-A 101 01 695 (dois estágios), WO 04/085368 (como um
25 processo de dois estágios), DE-A 103 51 269 (dois estágios), DE-A 10 2004 021 764 (dois estágios), WO 04/085362 (primeiro estágio de reação), WO 04/085370 (segundo estágio de reação), WO 04/085365 (segundo estágio de reação), WO 04/085367 (dois estágios), WO 2004/009525 (dois estágios), EP-A 990 636, EP-A 1 007 007 e EP-A 1 106 598.

Isto é verdadeiro especialmente para todos os exemplos de trabalho presentes nestes documentos. Quando existir a alimentação do oxigênio molecular secundário entre os dois estágios de reação no processo de dois estágios, esta é preferivelmente feita na forma de ar. Entretanto, ela pode também ser feita na forma de oxigênio molecular puro ou mesmo como outra mistura de oxigênio molecular e de gás inerte. Vantajosamente, o oxigênio secundário é alimentado em uma quantidade tal que a mistura de gases do produto do segundo estágio de reação (acroleína → ácido acrílico) ainda compreende oxigênio molecular não convertido. Entretanto, a quantidade de oxigênio molecular necessária para o processo global pode também já ser adicionada à mistura de gases de reação para o primeiro estágio da reação. (propileno → acroleína). Em geral, a relação molar do oxigênio molecular presente na mistura de gases de reação alimentada ao leito de catalisador fixo do primeiro estágio de reação, para o propileno nela presente, será ≥ 1 e ≤ 3 .

Catalisadores de óxido de múltiplos metais adequados para o estágio de reação particular dos dois, foram descritos muitas vezes antes e são bem conhecidos daqueles habilitados na técnica. Por exemplo, a EP-A 253 409, na página 5, refere-se a patentes U.S. apropriadas. Catalisadores adequados para o estágio de oxidação particular (estágio de reação) são também apresentados nas DE-A 44 31 957, DE-A 10 2004 025 445 e DE-A 44 31 949. Isto também se aplica àqueles da fórmula geral I nos dois documentos acima mencionados. Catalisadores utilizáveis para o estágio de oxidação particular (estágio de reação) são também apresentados pelos documentos DE-A 103 25 488, DE-A 103 25 487, DE-A 103 53 954, DE-A 103 44 149, DE-A 103 51 269, DE-A 103 50 812 e DE-A 103 50 822.

Catalisadores úteis para o primeiro estágio de reação (propileno → acroleína) são em consequência especialmente catalisadores cuja composição ativa é pelo menos um óxido de múltiplos metais compreendendo molibdênio e/ou tungstênio e pelo menos um dentre os

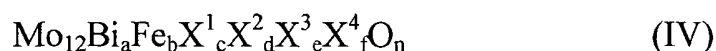
elementos bismuto, telúrio, antimônio, estanho e cobre. Entre estes, preferência é dada àqueles cuja composição ativa seja um óxido de múltiplos metais compreendendo Mo, Bi e Fe.

As composições ativas de óxido de múltiplos metais que
5 compreendem Mo, Fe e Bi e são possíveis no primeiro estágio de reação, são, por exemplo, as composições ativas de óxido de múltiplos metais da fórmula geral I da DE-A 199 55 176, as composições ativas de óxido de múltiplos metais da fórmula geral I da DE-A 199 48 523, as composições ativas do óxido de múltiplos metais das fórmulas gerais I, II e III da DE-A 101 01 695,
10 as composições ativas de óxido de múltiplos metais das fórmulas gerais I, II e III da DE-A 199 48 248 e as composições ativas de óxido de múltiplos metais das fórmulas gerais I, II e III da DE-A 199 55 168, e também as composições ativas de óxido de múltiplos metais mencionadas na EP-A 7 00 714. Entretanto, todas as composições de óxido de múltiplos metais que
15 compreendem Mo, Bi e Fe e são mencionadas na WO 2004/009525 para o primeiro estágio de reação, são também úteis.

Igualmente adequadas para o primeiro estágio de reação do processo de acordo com a invenção, são os catalisadores de óxido de múltiplos metais compreendendo Mo, Bi e Fe, os quais são apresentados nos
20 documentos Descoberta de Pesquisa nº 497012, de 29 de agosto de 2005, DE-A 100 46 957, DE-A 100 63 162, DE-C 3 338 380, DE-A 199 02 562, EP-A 15 565, DE-C 2 380 765, EP-A 8 074 65, EP-A 279 374, DE-A 330 00 44, EP-A 575 897, US-A 4 438 217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 197 46 210 (aqueles da fórmula geral II), JP-A 91/294 239, EP-A 293 224 e EP-A
25 700 714. Isto se aplica, em particular, às formas de realização exemplares nestes documentos, e entre estes particular preferência é dada àqueles da EP-A 15 565, EP-A 575 897, DE-A 197 46 210 e DE-A 198 55 913. 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 de uma

maneira correspondente, porém cuja composição ativa tem a composição $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10 \text{SiO}_2$. Ênfase é também dada ao exemplo tendo o número serial 3 da DE-A 198 55 913 (estequiometria: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) como um catalisador de cilindro oco não suportado de geometria de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x altura x diâmetro interno) e também ao catalisador de óxido II de múltiplos metais não suportado de acordo com o Exemplo 1 da DE-A 197 46 210. Menção deve também ser feita aos catalisadores de óxido de múltiplos metais da US-A 4 438 217. Esta última menção é especialmente verdadeira quando estes cilindros ocos têm uma geometria de 5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm, ou de 5 mm x 2 mm x 2 mm, ou de 5 mm x 3 mm x 2 mm, ou de 6 mm x 3 mm x 3 mm, ou de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x altura x diâmetro interno). Outras geometrias de catalisadores possíveis neste contexto são os extrusados (por exemplo, comprimento de 7,7 mm e diâmetro de 7 mm; ou comprimento de 6,4 mm e diâmetro de 5,7 mm).

Uma multiplicidade das composições ativas de óxido de múltiplos metais que compreendam Mo, Fe e Bi e sejam adequadas para o primeiro estágio de reação, pode ser incluída pela fórmula geral IV



em que as variáveis são, cada uma, definidas como segue:

- 20 X^1 = níquel e/ou cobalto,
 X^2 = tálio, um metal alcalino e/ou um metal alcalino-terroso,
 X^3 = zinco, fósforo, arsênico, boro, antimônio, estanho, cério, chumbo e/ou tungstênio,
 X^4 = silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,
25 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 frequência dos elementos em IV, outros que não o oxigênio.

5 O acima é verdadeiro, em particular, quando eles são obtidos de uma maneira por si conhecida (ver, por exemplo, a DE-A 4 023 239) e são usados de acordo com a invenção, por exemplo conformados em substância para dar esferas, anéis ou cilindros, ou mesmo na forma de catalisadores revestidos, isto é, corpos de suporte inertes pré-conformados revestidos com a
10 composição ativa. Será observado que as afirmações feitas também se aplicam quanto elas são usadas na forma de pó como catalisadores para o primeiro estágio de reação (propileno → acroleína).

Em princípio, as composições ativas da fórmula geral IV são preparadas de uma maneira simples, geralmente pela obtenção de uma
15 mistura seca muito íntima, preferivelmente finamente dividida, tendo uma composição correspondente à sua estequiometria de fontes adequadas de seus constituintes elementares e calcinando-a nas temperaturas de 350 a 650 °C. A calcinação pode ser efetuada ou sob gás inerte ou sob uma atmosfera oxidativa, por exemplo o ar (mistura de gás inerte e oxigênio) e também sob
20 uma atmosfera redutora (por exemplo mistura de gás inerte, NH₃, CO e/ou H₂). O tempo de calcinação pode ser de uns poucos minutos a umas poucas horas, e tipicamente decresce com a temperatura. Fontes úteis para os constituintes elementares das composições IV ativas de óxido de múltiplos metais são aqueles compostos que já são óxidos e/ou aqueles compostos que
25 podem ser convertidos em óxidos pelo calor, pelo menos na presença de oxigênio.

Além dos óxidos, tais compostos de partida 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 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ e/ou oxalato de amônio, que se decompõem e/ou podem ser decompostos na calcinação posterior o mais tardar para dar os compostos que são liberados na forma gasosa, podendo ser adicionalmente incorporados na mistura seca íntima).

Os compostos de partida para preparar composições IV ativas de óxido de múltiplos metais podem ser intimamente misturadas na forma seca ou na forma úmida. Quando eles são misturados na forma seca, os compostos de partida são apropriadamente usados como pós finamente divididos e submetidos à calcinação após a mistura e, se apropriado, à compactação. Entretanto, preferência é dada à mistura íntima na forma úmida. Tipicamente, os compostos de partida são misturados entre si na forma de uma solução e/ou suspensão aquosas. As misturas secas particularmente íntimas são obtidas no processo de mistura descrito quando os materiais de partida são exclusivamente fontes dos constituintes elementares na forma dissolvida. O solvente usado é preferivelmente água. Subseqüentemente, a composição aquosa obtida é secada, e o processo de secagem é preferivelmente efetuado por secagem de pulverização da mistura aquosa nas temperaturas de saída de 100 a 150 °C.

As composições ativas de óxido de múltiplos metais da fórmula geral IV podem ser usadas para o primeiro estágio de reação de uma oxidação parcial inventiva de propileno em ácido acrílico na forma de pó ou conformadas em certas geometrias catalisadoras, e a conformação pode ser efetuada ou 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 na geometria catalisadora desejada (por exemplo, por formação de tabletes ou extrusão), se apropriado 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, carboneto de silício ou titanato de potássio. Ao invés de grafita, é também possível usar nitreto de boro hexagonal como um auxiliar na conformação, como recomendado pela DE-A 10 2005 037 678. Exemplos de geometrias catalisadoras não suportadas adequadas incluem cilindros sólidos ou cilindros 5 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. O catalisador não suportado pode, naturalmente, também ter geometria esférica, e o diâmetro esférico pode ser de 2 a 10 mm.

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

Uma composição ativa pulverulenta adequada de acordo com a invenção ou sua composição precursora pulverulenta que deve ainda ser calcinada e/ou parcialmente calcinada, podendo naturalmente também ser conformada pela aplicação a suportes catalisadores inertes pré-conformados. 15 O revestimento dos corpos de suporte para produzir os catalisadores revestidos é geralmente realizado em um vaso rotativo adequado, como apresentado, por exemplo, nas DE-A 2 909 671, EP-A 293 859 ou EP-A 714 700. Para revestir os corpos de suporte, a composição em pó a ser aplicada é 20 apropriadamente umedecida e secada novamente após a aplicação, por exemplo por meio de ar quente. A espessura do revestimento da composição em pó aplicada ao corpo de suporte é freqüentemente selecionada dentro da faixa de 10 a 1000 μm , preferivelmente dentro da faixa de 50 a 500 μm , e 25 mais preferível dentro da faixa de 150 a 250 μm .

Materiais de suporte úteis são os costumeiros óxidos de alumínio porosos ou não porosos, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carboneto de silício ou silicatos tais como o silicato de magnésio ou o silicato de alumínio. Eles se comportam substancialmente de forma

inerte com respeito à oxidação parcial do propileno. Os corpos de suporte podem ter uma conformação regular ou irregular, embora preferência seja dada aos corpos de suporte regularmente conformados tendo rugosidade superficial distinta, por exemplo esferas ou cilindros ocos. É adequado, de acordo com a invenção, usar suportes esféricos de superfície rugosa, substancialmente não porosa produzidas de esteatita, cujo diâmetro seja de 1 a 120 mm ou até 8 mm, preferivelmente de 4 a 5 mm. Entretanto, também relevante de acordo com a invenção é o uso de cilindros como corpos de suporte, cujo comprimento seja de 2 a 10 mm e cujo diâmetro externo seja de 4 a 10 mm. No caso dos anéis como corpos de suporte, a espessura da parede é também tipicamente de 1 a 4 mm. Os corpos de suporte anulares a serem usados de acordo com a 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. Corpos de suporte adequados de acordo com a invenção são também os anéis de geometria de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno). A finura das composições de óxido cataliticamente ativo a serem aplicadas à superfície do corpo de suporte é, naturalmente, ajustada à espessura de revestimento desejada (conforme a EP-A 714 700).

As composições ativas de óxido de múltiplos metais adequadas de acordo com a invenção, para a etapa de propileno em acroleína, são composições da fórmula geral V



em que as variáveis são, cada uma, definidas como segue:

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

Y^2 = molibdênio ou tungstênio, 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, arsênico, boro e/ou antimônio,

Y^7 = um metal de 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,

10 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,

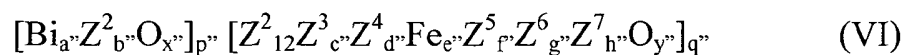
15 x', y' = números que são determinados pela valência e frequência dos elementos em V, outros que não o oxigênio, e

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

compreendendo regiões tridimensionais da composição química $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$, que são delimitadas do seu ambiente local devido à sua composição diferente do seu ambiente local, e cujo diâmetro máximo [linha direta mais longa passando através do centro da região e conectando dois pontos sobre a superfície (interface) da região] é de 1 nm a 100 μm , freqüentemente de 10 nm a 500 nm ou de 1 μm a 50 ou 25 μm .

25 Composições V de óxido de múltiplos metais particularmente adequadas de acordo com a invenção são aquelas em que Y^1 é apenas bismuto.

Entre estes, preferência é dada, por sua vez, àquele da fórmula geral VI



em que as variáveis são, cada uma, definidas como segue:

Z^2 = molibdênio ou tungstênio, ou molibdênio e tungstênio,

Z^3 = níquel e/ou cobalto,

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

5 Z^5 = fósforo, arsênico, 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,

10 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,

15 g'' = de 0 a 10,

h'' = de 0 a 1,

x'' , y'' = números que são determinados pela valência e frequência dos elementos em VI outros que não o oxigênio,

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

e preferência muito particular é dada àquelas composições VI em que

$Z^2_{b''} = (\text{tungstênio})_{b''}$ e $Z^2_{12} = (\text{molibdênio})_{12}$.

25 É igualmente de significância de acordo com a invenção quando 25 % molares (preferivelmente pelo menos 50 % molares, e mais preferível 100 % molares) da proporção total de $[Y^1_a Y^2_b O_x]_p$ ($[Bi_a Z^2_b O_x]_{p''}$) das composições V de óxido de múltiplos metais (composições VI de óxido de múltiplos metais) adequadas de acordo com a invenção nas composições V de óxido de múltiplos metais (composições VI de óxido de múltiplos metais)

adequadas de acordo com a invenção, estejam na forma de regiões tridimensionais da composição química $Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x$, $[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]$ que sejam delimitadas do seu ambiente local por causa da sua diferente composição química, do seu ambiente local, e cujo diâmetro máximo se situe na faixa de 1
5 nm a 100 μ m.

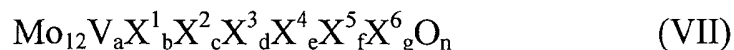
Com respeito à conformação, as asserções feitas quanto aos catalisadores da composição IV de óxido de múltiplos metais se aplicam aos catalisadores da composição V de óxido de múltiplos metais.

A preparação das composições V ativas de óxido de múltiplos
10 metais é descrita, por exemplo, na EP-A 575 897 e também na DE-A 198 55 913.

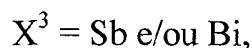
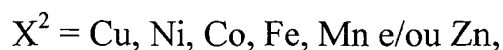
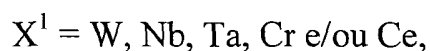
Os materiais de suporte inertes recomendados acima são também úteis, *inter alia*, como materiais inertes para a diluição e/ou delimitação dos leitos catalisadores fixos apropriados, ou como um leito
15 preliminar que os proteja e/ou aqueça a mistura de gases de reação alimentada.

Quanto à segunda etapa (o segundo estágio de reação), a oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada da acroleína em ácido acrílico, composições ativas úteis para os catalisadores requeridos são,
20 de acordo com a invenção, em princípio, todas as composições de óxido de múltiplos metais compreendendo Mo e V, por exemplo aquelas da DE-A 100 46 928 e da DE-A 198 15 281.

Uma multiplicidade destas, particularmente favoráveis de acordo com a invenção, podem ser abrangidas pela fórmula geral VII



25 em que as variáveis são, cada uma, definidas como segue:



X^4 = um ou mais metais alcalinos,

X^5 = um ou mais metais alcalino-terrosos,

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

a = de 1 a 6,

5 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,

10 g = de 0 a 40, e

n = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em VII outros que não o oxigênio.

As formas de realização que são particularmente favoráveis de acordo com a invenção, entre os óxidos VII ativos de múltiplos metais são aquelas que são abrangidas pelas seguintes definições das variáveis da fórmula geral VII:

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

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

X^3 = Sb,

20 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,

25 c = de 0,5 a 3,

d = de 0 a 2,

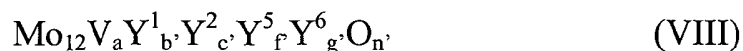
e = de 0 a 0,2,

f = de 0 a 1, e

n = um número que é determinado pela valência e frequência

dos elementos em VII outros que não oxigênio.

Entretanto, os óxidos VII de múltiplos metais, que são muito particularmente favoráveis de acordo com a invenção, são aqueles da fórmula geral VIII



5

em que

$$\text{Y}^1 = \text{W e/ou Nb},$$

$$\text{Y}^2 = \text{Cu e/ou Ni},$$

$$\text{Y}^5 = \text{Ca e/ou Sr},$$

$$\text{Y}^6 = \text{Si e/ou Al},$$

10

$$a' = \text{de 2 a 4},$$

$$b' = \text{de 1 a 1,5},$$

$$c' = \text{de 1 a 3},$$

$$f' = \text{de 0 a 0,5},$$

$$g' = \text{de 0 a 8, e}$$

15

n' = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em VIII outros que não o oxigênio.

As composições (VII) ativas de óxido de múltiplos metais, que são adequadas de acordo com a invenção, são obteníveis de uma maneira por si conhecida, por exemplo apresentadas na DE-A 43 35 973 ou na EP-A 714 700.

20

Geralmente, as composições ativas adequadas de óxido de múltiplos metais de acordo com a invenção para a etapa de “acroleína → ácido acrílico”, especialmente aquelas da fórmula geral VII, podem ser preparadas de uma maneira simples mediante a obtenção de uma mistura seca preferivelmente finamente dividida, muito íntima, tendo uma composição correspondente à sua estequiometria de fontes adequadas de seus constituintes elementares e calcinando-a nas temperaturas de 350 a 600 °C. A calcinação pode ser realizada ou sob gás inerte ou sob uma atmosfera oxidativa, por

25

exemplo o ar (mistura de gás inerte com oxigênio), e também sob uma atmosfera redutora (por exemplo, misturas de gás inerte e gases redutores tais como H_2 , NH_3 , CO , metano e/ou acroleína ou os gases redutores por si mencionados). O tempo de calcinação pode ser de uns poucos minutos a umas
5 poucas horas e tipicamente decresce com a temperatura. Fontes úteis para os constituintes elementares das composições VII ativas de óxido de múltiplos metais incluem aqueles compostos que já são óxidos e/ou aqueles compostos que podem ser convertidos em óxidos pelo calor, pelo menos na presença de oxigênio.

10 Os compostos de partida para a preparação das composições VII de óxido de múltiplos metais podem ser intimamente misturados na forma seca ou na forma úmida. Quando eles são misturados na forma seca, os compostos de partida são apropriadamente usados na forma de pó finamente dividido e submetidos à calcinação após a mistura e, se apropriado, à
15 compactação. Entretanto, preferência é dada à mistura íntima na forma úmida.

Isto é tipicamente feito pela mistura dos compostos de partida com um outro na forma de uma solução e/ou suspensão aquosas. Misturas secas particularmente íntimas são obtidas no processo de mistura descrito quando os materiais de partida são exclusivamente fontes dos constituintes
20 elementares na forma dissolvida. O solvente usado é preferivelmente água. Subseqüentemente, a composição aquosa obtida é secada, e o processo de secagem é preferivelmente efetuado por secagem de pulverização da mistura aquosa nas temperaturas de saída de 100 a 150 °C.

As composições de óxido de múltiplos metais resultantes, em
25 especial aquelas da fórmula geral VII, podem ser usadas para uma oxidação parcial da acroleína da invenção, ou na forma de pó ou conformada em certas geometrias catalisadoras, e a conformação pode ser efetuada antes ou após a calcinação final. Por exemplo, os catalisadores não suportados podem ser preparados a partir da forma de pó da composição ativa ou da sua composição

precursora não calcinada, mediante compactação da geometria catalisadora desejada (por exemplo, pela formação de tabletes ou por extrusão), se apropriado 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, carboneto de silício ou titanato de potássio. Exemplos de geometrias catalisadoras não suportadas favoráveis são os cilindros sólidos ou os cilindros ocos tendo um diâmetro externo e um comprimento de 2 a 10 mm. No caso dos cilindros ocos, uma espessura de parede de 1 a 3 mm é apropriada. O catalisador não suportado pode, naturalmente, também ter geometria esférica, em cujo caso o diâmetro esférico pode ser de 2 a 10 mm (por exemplo, 8,2 mm ou 5,1 mm).

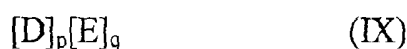
A composição ativa pulverulenta ou a sua composição precursora pulverulenta que deva ainda ser calcinada, podem, naturalmente, também ser conformadas pela aplicação aos suportes catalisadores inertes pré-conformados. O revestimento dos corpos de suporte para preparar os catalisadores revestidos, é geralmente realizado em um vaso rotativo adequado, como apresentado, por exemplo, na DE-A 2 909 671, na EP-A 293 859 ou na EP-A 714 700.

Para revestir os corpos de suporte, a composição em pó a ser aplicada é apropriadamente umedecida e é secada novamente após a aplicação, por exemplo por meio de ar quente. A espessura do revestimento da composição em pó aplicada ao corpo de suporte é, de uma maneira relevante de acordo com a invenção, freqüentemente selecionada dentro da faixa de 10 a 1000 μm , preferivelmente dentro da faixa de 50 a 500 μm e, mais preferível, dentro da faixa de 150 a 250 μm .

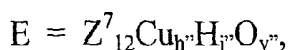
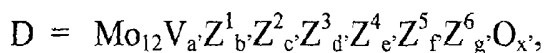
Materiais de suporte úteis são óxidos de alumínio costumeiramente porosos ou não porosos, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carboneto de silício, silicatos tais como o silicato de magnésio ou o silicato de alumínio. Os corpos de suporte podem ter uma

forma regular ou irregular, embora preferência seja dada aos corpos de suporte regularmente conformados tendo aspereza superficial distinta, por exemplo esferas ou cilindros ocos com camada de areia grossa. Corpos de suporte adequados incluem suportes substancialmente não porosos, superficialmente ásperos, suportes esféricos feitos de esteatita, cujo diâmetro seja de 1 a 10 mm ou até 8 mm, preferivelmente de 4 a 5 mm. Em outras palavras, as geometrias esféricas adequadas podem ter diâmetros de 8,2 mm ou de 5,1 mm. Entretanto, corpos de suporte adequados também incluem cilindros cujo comprimento seja de 2 a 10 mm, e cujo diâmetro externo seja de 4 a 10 mm. No caso de anéis como corpos de suporte, a espessura da parede também é tipicamente de 1 a 4 mm. Corpos de suporte anulares a serem usados com preferência 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. Corpos de suporte adequados são também, em particular, anéis de geometria de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno). A finura das composições de óxido cataliticamente ativas a serem aplicadas à superfície do corpo de suporte, é naturalmente adaptada à espessura do revestimento desejado (conforme a EP-A 714 700).

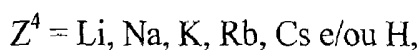
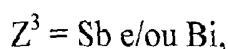
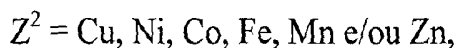
As composições ativas de óxido de múltiplos metais adequadas para a etapa de oxidação parcial de “acroleína → ácido acrílico”, são também composições da fórmula geral IX



em que as variáveis são definidas como segue:



$Z_1 = W, Nb, Ta, Cr$ e/ou Ce ,



$Z^5 = \text{Mg, Ca, Sr e/ou Ba,}$

$Z^6 = \text{Si, Al, Ti e/ou Zr,}$

$Z^7 = \text{Mo, W, V, Nb e/ou Ta, preferivelmente Mo e/ou W,}$

$a'' = \text{de 1 a 8,}$

5 $b'' = \text{de 0,2 a 5,}$

$c'' = \text{de 0 a 23,}$

$d'' = \text{de 0 a 50,}$

$e'' = \text{de 0 a 2,}$

$f'' = \text{de 0 a 5,}$

10 $g'' = \text{de 0 a 50,}$

$h'' = \text{de 4 a 30,}$

$i'' = \text{de 0 a 20, e}$

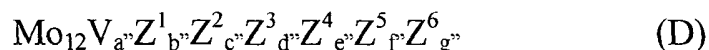
$x'', y'' = \text{números que são determinados pela valência e frequência dos elementos em IX outros que não oxigênio, e}$

15 $p, q = \text{números outros que não zero, cuja relação } p/q \text{ é de } 160:1 \text{ a } 1:1,$

e que são obteníveis pela realização separadamente de uma composição E de óxido de múltiplos metais



na forma finamente dividida (composição de partida 1) e
 20 subsequente incorporando-se a composição de partida 1 sólida realizada a uma solução aquosa, uma suspensão aquosa ou a uma mistura seca finamente dividida de fontes dos elementos Mo, V, Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 , Z^6 a qual compreenda os elementos acima mencionados na estequiometria D



(composição de partida 2) na relação p:q desejada, secando-se
 25 a mistura aquosa que possa resultar, e calcinando-se a composição precursora seca resultante antes ou após a secagem nas temperaturas de 250 a 600 °C, para dar a geometria catalisadora desejada.

Particularmente adequadas são as composições IX de óxido de múltiplos metais em que a composição de partida 1 sólida pré-formada é incorporada em uma composição de partida 2 aquosa em uma temperatura < 70 °C. Uma descrição detalhada da preparação dos catalisadores da
5 composição VI de óxido de múltiplos metais acha-se contida, por exemplo, nas EP-A 668 104, DE-A 197 36 105, DE-A 100 46 928, DE-A 197 40 493 e DE-A 195 28 646.

Com respeito à conformação, as afirmações feitas com respeito aos catalisadores da composição IX de óxido de múltiplos metais se aplicam.
10 Catalisadores de óxido de múltiplos metais que destacadamente são adequadas de acordo com a invenção para a etapa de “acroleína → ácido acrílico” são também aqueles da DE-A 198 15 281, especialmente tendo composições ativas de óxido de múltiplos metais da fórmula geral I da DE-A 198 15 281.

15 Vantajosamente, os anéis catalisadores não suportados são usados para a etapa de propileno em acroleína, e os anéis catalisadores revestidos, para a etapa de acroleína em ácido acrílico.

A temperatura do leito de catalisador fixo para o primeiro estágio de reação (propileno → acroleína) é apropriadamente de 270 a 450
20 °C, ou de 280 a 420 °C, preferivelmente de 300 a 380 °C. A temperatura do leito de catalisador fixo para o segundo estágio de reação (acroleína → ácido acrílico) é apropriadamente de 200 a 370 °C, ou de 200 a 320 °C, preferivelmente de 220 a 380 °C. Quando o processo de acordo com a invenção é realizado em reatores de leito fixo de tubos catalisadores múltiplos
25 de uma zona, as temperaturas acima mencionadas correspondem à temperatura de admissão do portador de calor (ou a fusão de sal) dentro do vaso que circunda os tubos catalisadores.

Em princípio, no processo de acordo com a invenção, a atividade específica do volume na direção do fluxo da mistura de gases de

reação, pode ser constante através do comprimento do caminho do fluxo (isto é, através do comprimento do leito de catalisador fixo) dentro do leito de catalisador fixo para o primeiro estágio de reação recém-instalado dentro da câmara de reação, ou vantajosamente pode aumentar pelo menos uma vez
5 (contínua ou abruptamente ou em estágios). Em todos os casos acima mencionados, é também vantajoso quando a composição ativa não muda através do comprimento do caminho do fluxo (isto é, dentro do leito de catalisador fixo). As colocações feitas acima para o primeiro estágio de reação se aplica igualmente ao segundo estágio de reação de uma oxidação parcial da
10 fase gasosa do leito fixo heterogeneamente catalisado de propileno em ácido acrílico.

Para preparar o leito de catalisador fixo recém-instalado na câmara de reação para o primeiro estágio de reação, é possível usar apenas corpos catalisadores conformados tendo a composição ativa de óxido de
15 múltiplos metais ou mesmo misturas substancialmente homogêneas dos corpos catalisadores conformados tendo a composição ativa de óxido de múltiplos metais e corpos conformados (corpos diluentes conformados), os quais não tenham nenhuma composição ativa de óxido de múltiplos metais e se comportem substancialmente de forma inerte com respeito à oxidação de
20 fase gasosa parcial heterogeneamente catalisada. Materiais úteis para tais corpos conformados inertes são, em princípio, todos aqueles que são também adequados como material de suporte para catalisadores revestidos adequados de acordo com a invenção. Tais materiais úteis incluem, por exemplo, os óxidos de alumínio porosos ou não porosos, dióxido de silício, dióxido de
25 tório, dióxido de zircônio, carboneto de silício, silicatos tais como o silicato de magnésio ou o silicato de alumínio, ou a esteatita já mencionada.

A geometria de tais corpos diluentes conformados inertes, em princípio, pode ser como desejado. Em outras palavras, eles podem ser, por exemplo, esferas, polígonos, cilindros sólidos ou mesmo, como os corpos

catalisadores conformados que têm composição ativa, anéis. De preferência, de acordo com a invenção, os corpos diluentes conformados inertes selecionados serão aqueles cuja geometria corresponde substancialmente àquela dos corpos catalisadores conformados a serem diluídos com eles (as
5 colocações acima também se aplicam às misturas substancialmente homogêneas dos corpos catalisadores conformados tendo composição ativa de óxido de múltiplos metais e corpos diluentes conformados utilizáveis para o fornecimento do leito de catalisador fixo para o segundo estágio de reação).

É vantajoso quando a composição química da composição
10 ativa usada não muda através do leito de catalisador fixo para o primeiro estágio de reação recém-instalado dentro da câmara de reação (carga 1 catalisadora de leito fixo). Em outras palavras, a composição ativa usada para um corpo catalisador conformado individual pode ser uma mistura de diferentes óxidos de múltiplos metais, mas a mesma mistura então,
15 preferivelmente, tem de ser usada para todos os corpos catalisadores conformados da carga 1 do catalisador de leito fixo.

A atividade específica do volume (isto é, normalizada para a unidade de volume) pode, como já estabelecido, ser reduzida em uma maneira simples pela diluição homogênea de uma quantidade básica de corpos
20 catalisadores conformados produzidos de uma maneira uniforme com corpos diluentes conformados. Quando mais elevada a fração dos corpos diluentes conformados selecionados, menor a quantidade de composição ativa, ou a atividade catalisadora, presente em um certo volume do leito.

Uma atividade específica do volume aumentando pelo menos
25 uma vez na direção do fluxo da mistura de gases de reação sobre a carga 1 do catalisador de leito fixo, pode assim ser alcançada quanto ao processo de acordo com a invenção, de uma maneira simples, por exemplo iniciando-se o leito com uma fração elevada de corpos diluentes conformados inertes com base em um tipo dos corpos catalisadores conformados, e depois reduzindo-se

esta fração de corpos diluentes conformados na direção do fluxo ou continuamente ou, pelo menos, uma vez ou mais do que uma vez, abruptamente (por exemplo em estágios). Quando o conteúdo dos corpos diluentes conformados é deixado constante ou nenhum anticorpo diluente conformado em absoluto é usado adicionalmente na carga 1 catalisadora de leito fixo, o resultado é uma atividade constante específica do volume na direção do fluxo da mistura do gás de reação através da carga 1 catalisadora de leito fixo. Entretanto, um aumento na atividade específica do volume é também possível, por exemplo por/com geometria constante e tipo de composição ativa de um corpo catalisador revestido conformado, aumentando-se a espessura da camada de composição ativa aplicada ao suporte, ou em uma mistura de catalisadores revestidos com a mesma geometria, porém com diferente proporção em peso da composição ativa, aumentando-se a proporção dos corpos catalisadores conformados com proporção mais elevada em peso da composição ativa. Um efeito similar pode também ser obtido, por exemplo por/em misturas de catalisadores não suportados e de catalisadores revestidos (com composição ativa idêntica), alterando-se a relação de mistura de uma maneira apropriada. Observar-se-á que as variantes descritas também podem ser empregadas em combinação.

Normalmente, em uma oxidação parcial de dois estágios da invenção, de propileno em ácido acrílico, a atividade específica de volume decrescerá uma vez nem dentro da carga 1 catalisadora de leito fixo nem dentro da carga 2 catalisadora de leito fixo (isto é, o leito de catalisador fixo para o segundo estágio de reação recém-instalado dentro da câmara de reação) na direção do fluxo da mistura de gases de reação.

A montante e/ou a jusante da carga 1 catalisadora de leito fixo podem ser dispostos leitos consistindo exclusivamente de material inerte (por exemplo apenas corpos diluentes conformados) (para os fins de terminologia, eles não são incluídos na carga 1 catalisadora de leito fixo neste documento,

uma vez que eles não compreendem quaisquer corpos conformados que tenham composição ativa de óxido de múltiplos metais). Os corpos diluentes conformados usados para o leito inerte podem ter a mesma geometria dos corpos catalisadores conformados usados na carga 1 catalisadora de leito fixo.

5 Entretanto, a geometria dos corpos diluentes conformados usados para o leito inerte pode também ser diferente da geometria acima mencionada dos corpos catalisadores conformados (por exemplo, esférica, ao invés de anular).

10 Preferivelmente, de acordo com a invenção, a carga 1 catalisadora de leito fixo no processo de acordo com a invenção é estruturada na direção do fluxo da mistura de gases de reação, como segue.

15 Primeiro, para um comprimento de 10 a 60 %, preferivelmente de 10 a 50 %, mais preferível de 20 a 40 %, e o mais preferível de 25 a 35 % (isto é, por exemplo, para um comprimento de 0,70 a 1,50 m, preferivelmente de 0,90 a 1,20 m), em cada caso do comprimento total da carga 1 catalisadora de leito fixo, ou apenas corpos catalisadores conformados ou uma mistura homogênea (ou duas misturas homogêneas sucessivas com diluição decrescente) dos corpos catalisadores conformados e dos corpos diluentes conformados (ambos de preferência tendo substancialmente a mesma geometria), nos quais a proporção em peso dos corpos diluentes conformados
20 (as densidades de massa dos corpos catalisadores conformados e dos corpos diluentes conformados geralmente diferem apenas levemente) é normalmente de 5 a 40 % em peso, ou de 10 a 40 % em peso, ou de 20 a 40 % em peso, ou de 25 a 35 % em peso. A jusante desta primeira zona da carga 1 catalisadora de leito fixo, é então disposto, vantajosamente de acordo com a invenção, até
25 o final do comprimento da seção da carga 1 catalisadora de leito fixo (isto é, por exemplo, até um comprimento de 2,00 a 3,50 m, preferivelmente de 2,50 a 3,00 m), ou um leito de corpos catalisadores conformados diluídos apenas em uma extensão menor (do que na primeira zona), ou, o mais preferível, um único leito (não diluído) dos mesmos corpos catalisadores conformados que

também tenham sido usados na primeira zona.

O acima mencionado é especialmente verdadeiro quando os corpos catalisadores conformados usados na carga 1 catalisadora de leito fixo são anéis catalisadores não suportados ou anéis catalisadores revestidos (especialmente aqueles que são mencionados neste documento como preferidos). Para os fins da estruturação supramencionada, tanto os corpos catalisadores conformados quanto os corpos diluentes conformados no processo de acordo com a invenção, vantajosamente têm substancialmente a geometria de anel de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

De uma maneira correspondente àquela em que a atividade específica do volume da carga 1 catalisadora de leito fixo pode ser variada, é também possível variar a atividade específica de volume da carga 2 catalisadora de leito fixo. A montante e/ou a jusante da carga 2 catalisadora de leito fixo real, pode, por sua vez, ser disposto um leito inerte apropriado (para fins de terminologia, ele não é incluído na carga 2 catalisadora de leito fixo neste documento, uma vez que ele não compreende quaisquer corpos que tenham composição ativa de óxido de múltiplos metais).

Preferivelmente, de acordo com a invenção, a carga 2 catalisadora de leito fixo no processo de acordo com a invenção, é estruturada como segue, na direção do fluxo da mistura de gases de reação.

Primeiro, até um comprimento de 10 a 60 %, preferivelmente de 10 a 50 %, mais preferível de 20 a 40 %, e o mais preferível de 25 a 35 % (isto é, por exemplo, até um comprimento de 0,70 a 1,50 m, preferível de 0,90 a 1,20 m), em cada caso do comprimento total da carga 2 do catalisador de leito fixo, ou apenas corpos catalisadores conformados ou uma mistura homogênea (ou duas misturas homogêneas sucessivas com diluição decrescente) dos corpos catalisadores conformados e dos corpos diluentes conformados (ambos preferivelmente tendo substancialmente a mesma

geometria), nos quais a proporção em peso dos corpos diluentes conformados (as densidades de massa dos corpos catalisadores conformados e dos corpos diluentes conformados geralmente diferem apenas levemente) é normalmente de 10 a 50 % em peso, preferivelmente de 20 a 45 % em peso, e mais preferível de 25 a 35 % em peso. A jusante desta primeira zona da carga 2 catalisadora de leito fixo, é então disposto, vantajosamente de acordo com a invenção, até o final do comprimento da seção da carga 2 catalisadora de leito fixo (isto é, por exemplo, até um comprimento de 2,00 a 3,50 m, preferivelmente de 2,50 a 3,00 m), ou um leito de corpos catalisadores conformados diluídos apenas a uma menor extensão (do que na primeira zona), ou, mais preferível, um único leito dos mesmos corpos catalisadores conformados que tenham sido também usados na primeira zona.

O acima mencionado é especialmente verdadeiro quando os corpos catalisadores conformados usados na carga 2 catalisadora de leito fixo são anéis catalisadores revestidos (especialmente aqueles que são mencionados neste documento como preferidos). Para a finalidade da estruturação acima mencionada, tanto os corpos catalisadores conformados ou seus anéis de suporte, quanto os corpos diluentes conformados no processo de acordo com a invenção, vantajosamente têm substancialmente a geometria de anel de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

Em geral, o leito de catalisador fixo recém-instalado dentro da câmara de reação e as condições-limites remanescentes para ambos os estágios de reação, serão configuradas de tal modo que, como descrito na EP-A 990 636 e na EP-A 1 106 598, tanto a formação dos pontos-quentes quanto a sua sensibilidade térmica são minimizadas (AT^{HB} é geralmente ≤ 80 °C, usualmente ≤ 70 °C, freqüentemente de 20 a 70 °C; AT^{HB} é de preferência baixo; a sensibilidade da temperatura de pico-para sal é usualmente ≥ 9 °C, ou ≥ 7 °C ou ≥ 3 °C).

Observar-se-á que, antes de uma mudança do leito de catalisador fixo parcial da invenção, é possível empregar todos os procedimentos mencionados na técnica anterior, cada um sozinho ou em combinação, os quais são adequados para retardar a exigência de uma mudança parcial da invenção.

Apropriadamente de um ponto de vista da aplicação, tanto o primeiro quanto o segundo estágio de reação serão realizados (operados) em um reator de leito fixo de tubo catalisador múltiplo de uma zona já descrito como adequado para este fim neste documento, com os leitos catalisadores fixos que foram descritos acima como adequados, e devem, cada um, ser instalados recentemente dentro da câmara do reator. Reactores de leito fixo de tubo catalisador múltiplo de uma zona, adequados com preferência sob este aspecto, são descritos pelas EP-A 700 714 e EP-A 700 893. Em princípio, é também possível empregar um modo de operação do reator de leito fixo de tubo catalisador múltiplo de múltiplas zonas para ambos os estágios de reação, como descrito, por exemplo, nas DE-A 103 13 213, DE-A 10 2005 062 026, WO 2004/009525 e na DE-A 103 51 269.

Tanto no primeiro quanto no segundo estágios de reação, a pressão de trabalho pode situar-se ou abaixo da pressão padrão (por exemplo até 0,5 bar; a mistura do gás de reação é absorvida através do leito de catalisador fixo) ou acima da pressão padrão. Tipicamente, a pressão de trabalho em ambos os estágios de reação será nos valores de 1 a 5 bar, freqüentemente de 1,5 a 3,5 bar. Normalmente, a pressão de trabalho nos dois estágios de reação não excederá de 100 bar.

A carga de propileno da carga 1 catalisadora de leito fixo pode ser ≥ 80 litros (STP)/l-h, ou ≥ 100 litros (STP)/l-h, ou ≥ 120 litros (STP)/l-h, ou ≥ 140 litros (STP)/l-h, ou ≥ 165 litros (STP)/l-h, ou ≥ 170 litros (STP)/l-h, ou ≥ 175 litros (STP)/l-h, ou ≥ 180 litros (STP)/l-h, ou ≥ 185 litros (STP)/l-h, ou ≥ 190 litros (STP)/l-h, ou ≥ 200 litros (STP)/l-h, ou ≥ 210 litros (STP)/l-h,

ou ≥ 220 litros (STP)/l·h, ou ≥ 230 litros (STP)/l·h, ou ≥ 240 litros (STP)/l·h, ou ≥ 250 litros (STP)/l·h. Normalmente, o carregamento de propileno da carga 1 do catalisador de leito fixo não excederá os 600 litros (STP)/l·h. Tipicamente, os carregamentos de propileno da carga 1 do catalisador de leito
5 fixo situar-se-ão em valores ≤ 300 litros (STP)/l·h, freqüentemente em valores ≤ 250 litros (STP)/l·h.

A velocidade espacial nos dois estágios de reação pode, por exemplo, ser de 1000 a 3000 litros (STP)/l·h. O acima mencionado se aplica da mesma maneira ao carregamento de acroleína da carga 2 catalisadora de
10 leito fixo.

Fontes úteis para o oxigênio molecular requeridas em ambos os estágios de reação, são tanto o ar quanto o ar exaurido no nitrogênio molecular, ou oxigênio molecular puro. Na mistura de gases de reação para o primeiro estágio de reação, a relação molar de O₂:propileno geralmente será \geq
15 1. Na mistura de gases de reação para o segundo estágio, a relação molar de O₂:acroleína será geralmente $\geq 0,5$. Em ambos os estágios, a relação molar é tipicamente ≤ 3 .

A mistura de gases de reação com a qual a carga 1 catalisadora de leito fixo é carregada (também referida neste documento como mistura 1
20 de gases de reação) terá geralmente o seguinte volume constituinte [relações em litros (STP)/l·h: propileno:oxigênio:gases inertes (incluindo vapor) = 1:(1,0 a 3,0):(5 a 25), preferivelmente 1:(1,7 a 2,3):(10 a 15).

A mistura de gases de reação com a qual a carga 2 catalisadora de leito fixo é carregada (também referida neste documento como mistura 2
25 de gases de reação) terá geralmente o seguinte volume constituinte [relações em litros (STP)/l·h: acroleína:oxigênio:vapor:gases inertes (excluindo vapor) = 1:(0,5 a 3):(0 a 20):(3 a 30), preferivelmente 1:(1 a 3):(0,5 a 10):(7 a 18).

Em princípio, ambos os estágios de reação podem ser operados independentemente um do outro. Freqüentemente, entretanto, a mistura de

gases do produto do primeiro estágio é usada para carregar o segundo estágio de reação. Foi observado ser apropriado esfriar a mistura de gases do produto deixando o primeiro estágio de reação antes que ela entre no segundo estágio de reação, de modo a suprimir a pós-combustão das partes da acroleína formadas no primeiro estágio de reação. Para este fim, um pós-esfriador é tipicamente conectado entre os dois estágios de reação. No caso mais simples, isto pode ser uma transferência de calor de feixes de tubos indiretos. Entre os dois estágios de reação, gás secundário (oxigênio molecular e/ou gás inerte) pode ser medido. Frequentemente, o ar é medido para a mistura de gases do produto do primeiro estágio de reação antes que ele seja usado para mudar o segundo estágio de reação. Apropriadamente, de um ponto de vista da aplicação a mistura de gases de reação é alimentada à carga 1 catalisadora de leito fixo pré-aquecida à temperatura do leito de catalisador fixo para o primeiro estágio de reação.

No pós-esfriador acima mencionado, a mistura de gases do produto do primeiro estágio de reação, é geralmente esfriada a uma temperatura de 210 a 290 °C, frequentemente de 230 a 280 °C, ou de 250 a 270 °C. O resfriamento pode bem possivelmente ser efetuado até temperaturas que se situem abaixo da temperatura do leito de catalisador fixo do segundo estágio de reação. É conveniente quando tanto a mistura de gases do produto do primeiro estágio de reação, quanto aquela do segundo estágio de reação, ainda compreendam até 5 % em volume, frequentemente até 3 % em volume, de oxigênio molecular excedente.

Entretanto, o pós-esfriador descrito não é de forma alguma obrigatório e em geral pode ser dispensado, especialmente quando o caminho da mistura de gases do produto do primeiro estágio de reação dentro do segundo estágio de reação, é mantido curto. Igualmente, uma adição de gás secundário entre os dois estágios de reação não é obrigatória. Normalmente será dispensada especialmente quando dois reatores de leito fixo de tubos

catalisadores múltiplos de uma zona para os dois estágios de reação são combinados para dar o que é então um reator de leito fixo de tubos catalisadores múltiplos de duas zonas (também conhecido como reator único), como descrito, por exemplo, na DE-C 28 30 765, na EP-A 911 313 e na EP-A 5 383 224. Neste caso, o primeiro estágio de reação será realizado na primeira zona de temperatura, e o segundo estágio de reação, na segunda zona de temperatura de um reator de leito fixo de tubos catalisadores múltiplos de duas zonas, e a mistura de gases de reação para o primeiro estágio de reação compreende a exigência de oxigênio molecular inteiro adicionado. Os 10 portadores de calor das duas zonas são geralmente separados substancialmente um do outro por uma folha de metal de separação apropriada. Nos casos de combinação, o comprimento dos tubos de reação em muitos casos corresponde aos comprimentos nos reatores de feixe de tubos não combinados correspondentes.

15 Em geral, o primeiro estágio de reação é operado de uma maneira tal que a conversão de propileno C^P em uma passagem única da mistura dos gases de reação é ≥ 90 % molares e a seletividade da formação de acroleína e a formação dos subprodutos do ácido acrílico (com base no propileno convertido) tomados juntos (S^{AC}) é ≥ 80 % molares. De preferência, 20 a C^P é ≥ 93 % molares; a S^{AC} é vantajosamente ≥ 85 % molares, ou ≥ 90 % molares, ou ≥ 95 % molares.

De forma correspondente, o segundo estágio de reação é em geral operado de uma maneira tal que a conversão da acroleína C^A em 25 passagem única da mistura de gases de reação é ≥ 90 % molares, freqüentemente ≥ 93 % molares, em muitos casos ± 95 % molares, ou ≥ 97 % molares, ou 99 % molares.

A seletividade da formação de ácido acrílico (com base na acroleína convertida) será regularmente ≥ 90 % molares, freqüentemente ≥ 93 % molares, e usualmente ≥ 96 % molares.

É conveniente operar o primeiro estágio de reação de uma maneira tal que o conteúdo de propileno na mistura de gases do produto deste estágio não exceda o valor de 10000 ppm em peso, preferivelmente 6000 ppm em peso, e o mais preferível 4000 ou 2000 ppm em peso.

5 É conveniente operar o segundo estágio de reação de uma maneira tal que o conteúdo de acroleína na mistura de gases do produto deste estágio não exceda o valor de 1500 ppm em peso, preferivelmente 600 ppm em peso, e mais preferível 350 ppm em peso.

10 Em geral, a mistura de gases de reação para o primeiro estágio de reação (também conhecido aqui como mistura 1 de gases de reação de partida) no processo de acordo com a invenção compreende de 3 a 25 % em volume, em muitos casos de 5 a 20 % em volume, e usualmente de 6 a 13 % em volume, de propileno.

15 A mistura 2 de gases de reação geralmente compreende conteúdos correspondentes de acroleína para alimentar o segundo estágio de reação.

20 De acordo com a invenção, o conteúdo de oxigênio molecular na mistura 1 de gases de reação de partida é normalmente tal (como já mencionado) que a relação molar V_1 do O_2 presente na mistura 1 de gases de reação de partida com o C_3H_6 presente na mistura 1 de gases de reação de partida é ≥ 1 . Tipicamente, V_1 no processo de acordo com a invenção é ≥ 1 e ≤ 3 , usualmente $\geq 1,3$ e $\leq 2,5$, freqüentemente de $\geq 1,5$ a $\leq 2,3$. A quantidade de oxigênio molecular na mistura 2 de gases de reação de partida (a mistura de gases de reação com a qual o leito de catalisador fixo do segundo estágio de reação é carregado), é, como já mencionado, normalmente tal que a relação molar do O_2 presente na mistura 2 de gases de reação de partida para a acroleína presente na mistura 2 de gases de reação de partida é $\geq 0,5$ a ≤ 3 , ou ≤ 2 , freqüentemente de $\geq 0,75$ a $\leq 1,5$.

É igualmente possível quanto à mistura 1 de gases de reação

de partida compreender $\geq 0,01$ ou $\geq 0,1$, ou $\geq 0,5$, ou ≥ 2 % em volume de CO_2 . Usualmente, o conteúdo de CO_2 acima mencionado pode ser ≤ 25 % em volume.

5 Especialmente quando a fonte usada para o oxigênio molecular no processo de acordo com a invenção seja ar, a mistura 1 de gases de reação de partida compreenderá nitrogênio molecular como um outro gás diluente inerte. Em princípio, a mistura 1 de gases de reação de partida no processo em conformidade com a invenção pode compreender ≥ 1 % em volume, ou ≥ 5 % em volume, ou ≥ 10 % em volume, ou ≥ 20 % em volume, ou ≥ 30 % em volume, ou ≥ 40 % em volume, de nitrogênio molecular. Entretanto, o conteúdo da mistura 1 de gases de reação de partida de nitrogênio molecular geralmente será nos valores de ≤ 80 % molares, ou ≤ 70 % molares, ou ≤ 60 % molares.

15 A mistura 1 de gases de reação de partida pode também compreender propano como um gás diluente inerte. Este conteúdo de propano da mistura 1 de gases de reação de partida pode ser até 70 % em volume (por exemplo, de 5 a 70 % em volume), ou até 60 % em volume, ou até 50 % em volume, ou até 40 % em volume, ou até 30 % em volume, ou até 20 % em volume, ou até 10 % em volume. Frequentemente, o conteúdo de propano será $\geq 0,5$ ou ≥ 1 % em volume. Entretanto, pode também situar-se em valores de $\geq 0,01$ % em volume, ou $\geq 0,02$ % em volume, ou $\geq 0,03$ % em volume. Em geral, a mistura 1 de gases de reação de partida compreende ≤ 10 % em volume, em muitos casos ≤ 5 % em volume de propano.

25 No processo de acordo com a invenção, este propano pode ser adicionado, por exemplo, deliberadamente como um gás diluente inerte a ser fornecido separadamente à mistura de gases de reação de partida.

Entretanto, será observado que o propano também pode ser parte da mistura 1 de gases de reação de partida, em virtude de uma desidrogenação ou oxidesidrogenação parciais do propano funcionando como

a fonte de propileno para esse fim (geralmente, estes são efetuados sob catálise heterogênea). Em outras palavras, o propileno presente na mistura 1 de gases de reação de partida pode ser fornecido à mistura 1 de gases de reação de partida pelo menos parcialmente com acompanhamento pelo propano não convertido de uma desidrogenação parcial (por exemplo, homogênea e/ou heterogeneamente catalisada, na presença e/ou com exclusão do oxigênio molecular).

O processo de acordo com a invenção compreende, em particular, também aquelas formas de realização em que a mistura 1 de gases de reação de partida compreenda de > 0 a 35 % em volume, freqüentemente de 1 a 25 % em volume, ou de 5 a 15 % em volume, ou até 10 % em volume de H₂O.

As misturas 1 de gases de reação de partida típicas são, por exemplo, aquelas que compreendem:

15	de 5 ou 6 a 11 % em volume	de propeno,
	de 2 ou 6 a 12 % em volume	de água,
	de > 0, freqüentemente $\geq 0,5$ ou ≥ 1	
	a 10 % em volume	de propano,
	de ≥ 0 a 5 % em volume	de constituintes outros que não
20		propeno, propano, água,
		oxigênio e nitrogênio,
	suficiente oxigênio molecular em que V_1 seja de 1 a 3, e, como o remanescente até 100 % em volume da quantidade total, nitrogênio molecular.	

25 As misturas 1 de gases de reação de partida da invenção podem também compreender:

de 6 a 9 % em volume	de propileno,
de 8 a 18 % em volume	de oxigênio molecular,
de 6 a 30 ou a 35 % em volume	de propano, e

de 32 a 72 % em volume de nitrogênio molecular.

As misturas 2 de gases de reação de partida da invenção podem também compreender:

	de 4,5 a 8 % em volume	de acroleína,
5	de 2,25 a 9 % em volume	de oxigênio molecular,
	de 6 a 30 % ou a 35 % em volume	de propano,
	de 32 a 72 % em volume	de nitrogênio molecular,
	de 5 a 30 % em volume	de vapor.

10 As misturas 1 de gases de reação de partida da invenção podem também compreender até 20 % em volume de H₂.

Em outras palavras, as misturas 1 de gases de reação de partida do processo de acordo com a invenção podem também compreender:

	de 4 a 25 % em volume	de propileno
	de 6 a 70 % em volume	de propano,
15	de 5 a 60 % em volume	de H ₂ O,
	de 8 a 65 % em volume	de O ₂ e
	de 0,3 a 20 % em volume	de H ₂ .

Entretanto, o processo de acordo com a invenção também é conveniente quando a mistura 1 de gases de reação de partida compreenda de 20 0,1 a 30 % em volume de CO₂.

As misturas 2 de gases de reação de partida possíveis de acordo com a invenção também podem compreender:

	de 3 a 25 % em volume	de acroleína,
	de 5 a 65 % em volume	de oxigênio molecular,
25	de 6 a 70 % em volume	de propano,
	de 0,3 a 20 % em volume	de hidrogênio molecular
	de 8 a 65 % em volume	de vapor.

É essencial para a invenção, para todos os casos acima mencionados, que o processo de acordo com a invenção possa ser empregado

para ambos os estágios em cada caso tanto quando os dois estágios sejam operados independentemente um do outro, quanto quando eles sejam operados em conexão em série, como detalhado acima. Entretanto, tem também bom êxito quando ambas as etapas, como descrito na DE-A 101 21 5 592, sejam implementadas em um reator sobre uma carga.

A mudança de leito de catalisador fixo parcial (como é de fato geralmente o caso nos processos de acordo com a invenção deste documento) pode, em todos os casos, estender-se na direção do fluxo (da mistura de gases de reação) a até 80 %, ou apenas a até 70 %, ou apenas a até 60 %, ou apenas 10 a até 50 %, ou apenas a até 40 %, ou apenas a até 30 %, ou preferivelmente a até 25 %, mais preferível de 30 a 50 %, e o mais preferível de 35 a 45 %, do comprimento do leito, do leito de catalisador fixo particular [uma carga superior consistindo de material inerte até uma extensão de 100 % (a primeira carga do ponto de vista de fluxo) não é contada como pertencente ao leito de 15 catalisador fixo; por razões de conveniência, esta carga superior foi, não obstante, também trocada; de uma maneira correspondente, uma carga final consistindo de material inerte até uma extensão de 100 % (a carga final do ponto de vista de fluxo) não foi contada como pertencente ao leito de catalisador fixo; entretanto, uma carga intermediária consistindo de material 20 inerte até uma extensão de 100 % foi contada como pertencente ao leito de catalisador fixo]. Apropriadamente, o percentual acima mencionado para a mudança de catalisador parcial é freqüentemente não menor do que 10 ou 20 %.

Finalmente, deve ser mencionado uma vez mais que, em 25 particular, uma porção da mistura de gases de carga do primeiro estágio (“propileno → acroleína”) pode ser gás de ciclo. Este é o gás que permanece após a remoção do produto (remoção do ácido acrílico) da mistura de gases do produto do segundo estágio, e, no caso de uma conexão em série dos dois estágios, é em geral parcialmente reciclado como gás diluente inerte para

carregar o primeiro e/ou o segundo estágios.

Uma composição típica de gás de ciclo é:

	0 - 0,1 % em volume	de outros, por exemplo, difenila, éter difenílico e/ou ftalato dimetílico,
5	0 - 0,1 % em volume	de ácido acrílico,
	0 - 0,1 % em volume	de acroleína,
	3 - 5 % em volume	de oxigênio,
	1 - 5 % em volume	de vapor,
	0 - 3 % em volume	de monóxido de carbono,
10	0 - 8 % em volume	de dióxido de carbono,
	0 - 2 % em volume	de propano,
	0,1 - 0,5 % em volume	de propileno,
	85 - 95 % em volume	de nitrogênio.

15 A remoção do ácido acrílico pode ser feita, por exemplo, como descrito nas EP-A 982 287, EP-A 982 289, DE-A 199 24 532, DE-A 101 15 277, DE-A 196 06 877, DE-A 197 40 252, DE-A 196 27 847, DE-A 100 53 086, EP-A 982 288 e DE-A 196 27 847.

20 Em princípio, a mudança do leito de catalisador fixo parcial pode ser realizada a qualquer momento, isto é, por exemplo, após um ano, dois anos, três anos ou mais anos de tempo de operação. Em geral, ela será realizada de acordo com considerações econômicas.

25 Finalmente, deve ser mencionado que a mudança do leito de catalisador fixo parcial da invenção geralmente também tem um efeito vantajoso sobre a queda de pressão quando a mistura de gases de reação passa através da carga catalisadora.

Deve também ser mencionado uma vez mais que os meios de troca de calor (portadores de calor, fusões de sais) são preferivelmente conduzidos através dos reatores relevantes de leito fixo de tubos catalisadores múltiplos em quantidades tais que a diferença entre sua temperatura de

entrada e sua temperatura de saída sejam ≤ 5 °C.

EXEMPLO E EXEMPLO COMPARATIVO

I. DESCRIÇÃO GERAL DO PRIMEIRO ESTÁGIO DE REAÇÃO

5	Portador de calor usado:	Fusão de sal de 60 % em peso de nitrato de potássio e 40 % em peso de nitrito de sódio, é conduzida em contra-corrente à mistura de gases de reação. Com uma carga recente
10		do tubo catalisador com leito de catalisador fixo, ela foi alimentada com uma temperatura de 320 °C e removida com uma temperatura de 322 °C.
15	Material do tubo catalisador disposto em um reator de leito fixo de tubos catalisadores múltiplos:	Aço ferrítico
20	Composição do tubo catalisador:	Comprimento de 3200 mm Diâmetro interno de 26 mm Diâmetro externo de 31 mm (espessura da parede de 2,5 mm)
25	Composição da mistura 1 de gases de reação de partida:	5,4 % em volume de propileno, 10,5 % em volume de oxigênio molecular, 1,2 % em volume de CO _x , 81,3 % em volume de N ₂ , e 1,6 % em volume de H ₂ O.

Carregamento de propileno

	da carga catalisadora:	110 litros (STP)/l·h
	Carga recente do tubo catalisador (na direção do fluxo da mistura de gases de reação)	Zona A: 50 cm
5		Leito preliminar de anéis de esteatita de geometria de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno)
		Zona B: 100 cm
10		Carga catalisadora com uma mistura homogênea de 30 % em peso de anéis de esteatita (esteatita C 220 da CeramTec) de geometria de 5 mm x 3 mm x 2 mm
15		(diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e 70 % em peso de catalisador não suportado da zona C.
		Zona C: 170 cm
20		Carga catalisadora com catalisador não suportado anular (5 mm x 3 mm x 2 mm = diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno)
25		de acordo com o Exemplo 1 da DE-A 100 46 957.

II. RESFRIAMENTO INTERMEDIÁRIO E ADIÇÃO SECUNDÁRIA DE GÁS

A mistura de gases do produto do primeiro estágio de reação foi esfriada até 250 °C mediante troca de calor indireta com uma fusão de sal

de 60 % em peso de nitrato de potássio e 40 % em peso de nitrito de sódio, em um trocador de calor de feixe de tubos substancialmente sem perda de acroleína. Subseqüentemente, ar comprimido tendo uma temperatura de 140 °C foi adicionado em uma quantidade tal que a relação molar de O₂:acroleína na mistura resultante ficou em aproximadamente 1,28. Esta mistura foi alimentada ao segundo estágio de reação com uma temperatura de 220 °C.

III. DESCRIÇÃO GERAL DO SEGUNDO ESTÁGIO DE REAÇÃO

O tubo catalisador correspondeu àquele no primeiro estágio de reação. A fusão de sal (a mesma composição do primeiro estágio de reação) e a mistura de gases de reação foram conduzidas em contra-corrente. Com uma carga recente do tubo catalisador com leito de catalisador fixo, a fusão de sal foi alimentada com uma temperatura de 260 °C e removida com uma temperatura de 262 °C.

15 A carga recente do tubo catalisador
(na direção do fluxo da mistura de
gases de reação) foi de:

Zona A:

20

Leito preliminar de 20 cm de anéis de esteatita (Steatit C 220 da CeramTec) de geometria de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno)

Zona B:

25

Carga catalisadora de 100 cm (alternativamente: 120 cm) com uma mistura homogênea de 30 % em peso (alternativamente 35) de anéis de esteatita (esteatita C 220 da CeramTec) de geometria de 7

mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e 70 % em peso (alternativamente: 65) de catalisador revestido da zona C.

5

Zona C:

Carga catalisadora de 200 cm (alternativamente: 180) 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 100 46 928.

10

15 IV. RESULTADOS (A SELETIVIDADE DA FORMAÇÃO DE ÁCIDO ACRÍLICO PERMANECEU SUBSTANCIALMENTE CONSTANTE)

A) EXEMPLO

20 A análise da mistura de gases do produto do segundo estágio de reação deu os seguintes resultados:

A conversão da acroleína formada no primeiro estágio de reação com o leito de catalisador fixo recém-instalado no segundo estágio de reação (na conclusão do seu condicionamento), em uma temperatura de admissão T^{in} da fusão de sal no segundo estágio de 260/C, foi de 99,3 %
25 molares em uma seletividade de formação de ácido acrílico de 88,9 % molares (justamente como os dados abaixo, estes dados baseiam-se em passagem única).

Com o aumento do tempo de operação, a conversão da acroleína no segundo estágio de reação caiu. O aumento gradual na

temperatura de admissão da fusão de sal no segundo estágio de reação permitiu que esta queda de atividade fosse equilibrada (o índice de desativação ficou estável em 8 °C/ano).

5 Como a T^{in} de 283 °C foi alcançada, a ΔT^{HB}_v foi de 33 °C. O processo foi então interrompido e a zona A inteira e a zona B inteira no segundo estágio de reação foram eliminadas por aspiração e substituídas por uma zona A recente e uma zona B recente, exceto que a zona B recente tinha apenas 50 % em peso dos anéis de esteatita de geometria de 7 mm x 3 mm x 4 mm e apenas 50 % em peso de catalisador recém-revestido de acordo com o Exemplo de Preparação 5 da DE-A 100 46 928.

10 Com uma T^{in} de 275 °C, foi subsequente possível continuar com o processo de outra forma imutável na conversão de acroleína de 99,3 % molares, com um índice de desativação de 12 °C/ano e uma ΔT^{HB}_n de 32 °C.

B) EXEMPLO COMPARATIVO

20 O procedimento do exemplo foi repetido, exceto que a zona B eliminada por aspiração foi substituída por uma zona B recente que, como a zona B original, tinha apenas 30 % em peso dos anéis de esteatita de geometria de 7 mm x 3 mm x 4 mm e 70 % em peso de catalisador revestido recente de acordo com o Exemplo de Preparação 5 da DE-A 100 46 928.

25 Não obstante ter sido subsequente possível continuar o processo com uma conversão de acroleína de 99,3 % molares em uma T^{in} de apenas 270 °C, a ΔT^{HB}_n foi de 48 °C e o índice de desativação foi de 20 °C/ano.

O Pedido de Patente Provisória U.S. nº 60/756.207, depositado em 5 de janeiro de 2006, fica incorporado no presente pedido de patente por referência da literatura.

Com respeito aos preceitos acima mencionados, numerosas mudanças e variações na presente invenção são possíveis.

Pode-se, portanto, admitir que a invenção, dentro do contexto das reivindicações anexas, possa ser realizada diferentemente dos aspectos especificamente descritos neste relatório.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada de pelo menos um composto de partida orgânico com oxigênio molecular, sobre um leito de catalisador fixo recém-instalado dentro de uma câmara de reação, em que para os fins da oxidação parcial, uma mistura de gases de reação compreendendo o pelo menos um composto de partida orgânico e o oxigênio molecular, é conduzida através do leito de catalisador fixo e o calor da reação é removido mediante troca de calor indireta com um portador de calor fluido conduzido para fora da câmara de reação, e, quando o aumento do tempo de operação é acompanhado por uma redução crescente na qualidade do leito de catalisador fixo, a qualidade do leito de catalisador fixo é recuperada não pela substituição do leito de catalisador fixo inteiro, mas apenas uma sua porção por uma parte do leito de catalisador fixo de substituição, caracterizado pelo fato de que a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição é inferior à atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo substituído em seu estado recém-instalado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa é aquela do propileno em acroleína e/ou ácido acrílico, ou aquela do isobuteno em metacroleína e/ou ácido metacrílico, ou aquela da acroleína em ácido acrílico, ou aquela da metacroleína em ácido metacrílico, ou aquela do propano em ácido acrílico, ou aquela do isobutano em ácido metacrílico.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um composto de partida orgânico é pelo menos um composto de partida orgânico do grupo compreendendo propileno, acroleína, 1-buteno, 2-buteno, etano, benzeno, m-xileno, p-xileno, isobutano, isobuteno, terc-butanol, isobutiraldeído, éter metílico de terc-butanol, o-xileno, naftaleno, butadieno, etileno, propano ou metacroleína.

4. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa é o segundo estágio de uma oxidação parcial em fase gasosa de dois estágios.

5 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa é a oxidação parcial da acroleína em ácido acrílico em uma oxidação parcial em fase gasosa de dois estágios de propileno em ácido acrílico.

10 6. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a atividade específica do volume da parte do leito de catalisador fixo de substituição é tal que, com base na mesma conversão do composto de partida orgânico em passagem única da mistura de gases de reação através do leito de catalisador fixo e na mesma composição da mistura de gases de reação e no mesmo carregamento do leito de catalisador fixo com a mistura de gases de reação, a diferença $d\Delta T$ entre a
15 expansão do ponto-quente ΔT_n^{HB} do leito de catalisador fixo após a substituição pela parte do leito de catalisador fixo de substituição tenha sido realizada e a expansão ΔT_v^{HB} do ponto quente antes da substituição pela parte do leito de catalisador fixo de substituição tenha sido realizada, formada como $d\Delta T = \Delta T_n^{HB} - \Delta T_v^{HB}$, e seja ≤ 30 °C.

20 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que $d\Delta T$ é de -15 a +10 °C.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que $d\Delta T$ é de -10 a 0 °C.

25 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a câmara de reação é o interior de um tubo de reação.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o tubo de reação é disposto em um reator de feixe de tubos.

11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a

10, caracterizado pelo fato de que a parte do leito de catalisador fixo substituída pela parte do leito de catalisador fixo de substituição se estende na direção do fluxo da mistura de gases de reação até 80 % do comprimento do leito do leito de catalisador fixo.

RESUMO**“PROCESSO PARA OXIDAÇÃO PARCIAL EM FASE GASOSA HETEROGENEAMENTE CATALISADA”**

Um processo para oxidação parcial em fase gasosa heterogeneamente catalisada, de um composto de partida orgânico, sobre um leito de catalisador fixo recém-instalado em uma câmara de reação, em que a redução da qualidade do leito de catalisador fixo é restaurada com o aumento do tempo de operação, mediante substituição de parte do leito de catalisador fixo por um leito de catalisador fixo parcial de substituição cuja atividade específica do volume seja menor do que a atividade específica do volume do leito de catalisador fixo parcial substituído em seu estado recém-instalado.