



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 516**

51 Int. Cl.:
C07C 51/21 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03792786 .0**
96 Fecha de presentación : **21.08.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1547994**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor usando un reactor multitubular.**

30 Prioridad: **23.08.2002 JP 2002-243402**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2009

73 Titular/es: **Mitsubishi Chemical Corporation**
14-1, Shiba 4-chome
Minato-ku, Tokyo 108-0014, JP

72 Inventor/es: **Yada, Shuhei;**
Hosaka, Hirochika y
Jinno, Kimikatsu

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 327 516 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor usando un reactor multitubular.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor. La presente invención se usa preferiblemente para oxidar propileno, propano o isobutileno con oxígeno molecular para producir eficientemente (met)acroleína o ácido (met)acrílico.

10 Técnica anterior

Un reactor multitubular se usa para una reacción en la que una materia prima se pone en contacto con un catalizador sólido cargado en el reactor. El reactor multitubular controla la temperatura de reacción por eliminar eficientemente un calor de reacción grande generado por una reacción de oxidación catalítica en fase vapor en la que la sustancia a oxidar se pone en contacto con oxígeno molecular en presencia de un catalizador sólido. Por lo general, el reactor se usa cuando hay necesidad de evitar el deterioro del catalizador facilitado por la exposición a temperaturas excesivamente altas del calor de reacción.

En un reactor multitubular así, se hace circular un fluido de enfriamiento (también denominado en lo que sigue medio térmico) fuera de un conjunto tubular de reacción (esto es, sobre el lado de una envoltura) para mantener la temperatura necesaria para la reacción mientras que se realiza el intercambio de calor entre un fluido del proceso (en el caso de la reacción catalítica en fase vapor, un gas de proceso) y el medio térmico, como se lleva a cabo en los intercambiadores de calor, ampliamente usados en plantas químicas. Este proceso evita el deterioro del catalizador en el tubo debido a un aumento excesivo de la temperatura en la capa de catalizador (la formación de puntos calientes).

Sin embargo, el calor de reacción de la reacción de oxidación catalítica en fase vapor es suficientemente grande para causar el deterioro del catalizador debido a la frecuente presencia de puntos calientes y causar una reacción descontrolada por exceder la temperatura permisible del catalizador. Esto puede dar por resultado problemas tales como incapacidad para utilizar el catalizador.

Se han propuesto numerosos procedimientos para limitar la formación de puntos calientes en un reactor multitubular usado para una reacción de oxidación catalítica en fase vapor. En un procedimiento descrito, por ejemplo, en el documento JP 08-92147 A, la dirección de flujo de un medio térmico dentro de una envoltura de reactor y la dirección de flujo de un gas materia prima dirigido por el reactor son paralelas. Además, el flujo del medio térmico se desvía con deflectores para que ascienda. Por ello, la temperatura del medio térmico se hace uniforme con una diferencia de 2-10°C o menos entre la entrada y la salida. Sin embargo, el procedimiento sólo presta atención a la diferencia de temperaturas del medio térmico. Así, en un reactor real que tiene un coeficiente de transferencia de calor no uniforme, el procedimiento tiene el inconveniente de generar puntos calientes en una zona con un coeficiente de transferencia de calor deficiente.

El documento JP 2000-93784 A ha propuesto un procedimiento para limitar la formación de puntos calientes en el que se hace que transcurran paralelamente hacia abajo corrientes del gas materia prima reaccionado y de un medio térmico, para impedir la acumulación de gas que no contiene medio térmico. Se ha descrito además un procedimiento para hacer intercambiable el catalizador sólo alrededor de la entrada de la capa de catalizador que se deteriora más fácilmente, suministrando el gas materia prima al reactor por su parte superior con el fin de que pase hacia abajo a través de la capa de catalizador del tubo de reacción. Sin embargo, el procedimiento se centra en la relación de la corriente de gas de materia prima con el medio térmico. Así, tiene el inconveniente de eliminar insuficientemente el calor de reacción generándose los puntos calientes si la velocidad de flujo del medio térmico y el coeficiente de transferencia de calor son bajos.

Alternativamente, el documento JP 2001-137689 A ha propuesto un procedimiento para restringir la formación de puntos calientes usando deflectores huecos que cambian la dirección de la corriente del medio térmico, y se ponen tubos de reacción. En el reactor multitubular circula un medio térmico para enfriar el calor de reacción en el lado de su envoltura. Debido a la existencia del conjunto de tubos de reacción y los deflectores en un paso de corriente en el lado de la envoltura, el medio térmico fluye separadamente al conjunto de tubos de reacción, a un espacio entre los deflectores y el conjunto de tubos de reacción, y a un espacio entre los deflectores y el cuerpo del reactor. Sin embargo, el medio térmico que pasa por la parte que no es el conjunto de tubo de reacción no es útil para enfriar los tubos de reacción y por ello la cantidad de tal medio se debe reducir todo lo posible. También, el documento JP 2001-137689 A tiene una descripción referente al caudal de todo el medio térmico pero no tiene descripción alguna referente al coeficiente de transferencia de calor. Por tanto, los problemas tales como los puntos calientes se deben aliviar teniendo en cuenta el coeficiente de transferencia de calor.

El documento EP A 1 080 781 describe un procedimiento para eliminar puntos calientes haciendo circular el medio térmico extraído a un sitio específico en un dispositivo de circulación. Tal circulación permite una mezcla más eficiente del medio térmico que ha experimentado intercambio de calor y el medio térmico que se ha descargado de la envoltura del reactor.

ES 2 327 516 T3

Los documentos EP 1 471 046 y EP 1 481 299 son documentos de la técnica anterior de acuerdo con el artículo 54(2) del CEP y describen las reacciones de oxidación catalítica usando reactores con una pluralidad de tubos de reacción dentro de un reactor de envoltura principal. En ambos documentos se describen los puntos calientes como perjudiciales para los catalizadores usados en estas reacciones. El documento EP 1 471 046 describe un procedimiento para eliminar puntos calientes usando tubos de reacción con cierto diámetro y ciertas tolerancias del espesor de pared. El documento EP 1 484 299 describe un procedimiento por el que el caudal del medio térmico a introducir en la envoltura se controla sobre la base de la temperatura del catalizador medida.

En un reactor multitubular, el calor de reacción que se desprende dentro de los tubos de reacción se elimina por la circulación de un medio térmico. Así, si el calor de reacción no se elimina eficazmente, se forman puntos calientes en una capa de catalizador, dando por resultado la reducción del rendimiento del producto deseado, el deterioro de la actividad catalítica y efectos similares.

La distribución de la temperatura de la capa de catalizador se determina por el balance entre la cantidad de calor generado dentro del tubo de reacción y la cantidad de calor transferido al medio térmico. Consecuentemente, se ha intentado el recurso de disminuir la temperatura en los puntos calientes por aumento del coeficiente de transferencia de calor en el lado del medio térmico mediante un caudal mayor del medio térmico. Sin embargo, el aumento del caudal del medio térmico por encima del necesario causa un aumento de la bomba de circulación para el medio térmico. Además se requiere una mayor potencia para el funcionamiento de la bomba de circulación del medio térmico, lo que crea el problema de un aumento de los costes de funcionamiento.

Descripción de la invención

Así, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor usando un reactor multitubular, que sea capaz de eliminar eficazmente el calor de reacción con la circulación mantenida en la cuantía apropiada de un medio térmico; evitar la formación de puntos calientes; proporcionar eficientemente un producto deseado, y extender el tiempo de vida de un catalizador sin deterioro de la actividad catalítica.

Los inventores de la presente invención han realizado varios estudios para alcanzar el objetivo anterior y han analizado el flujo y la transferencia de calor de un medio térmico en el lado de la envoltura de un reactor multitubular cuyo tamaño ha aumentado. Como resultado de ello han encontrado que se puede proporcionar un procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor para conseguir el objetivo anterior realizando una reacción de oxidación catalítica en fase vapor en condiciones tales que el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico tenga un valor particular, y han completado la presente invención.

Esto es, la presente invención es como sigue.

(1) Un procedimiento para una oxidación catalítica en fase vapor de una sustancia a oxidar con un gas que contiene oxígeno molecular por medio de un reactor multitubular, reactor multitubular que comprende: una envoltura de reactor cilíndrica provista de un puerto de suministro de materias primas y una salida del producto; múltiples conductos circulares dispuestos en torno a la envoltura del reactor y usados para introducir un medio térmico en la envoltura cilíndrica del reactor o para extraer de ella afuera el medio térmico; un dispositivo de circulación para conectar entre sí los múltiples conductos circulares; múltiples tubos de reacción sujetos por múltiples placas de tubos del reactor y que contienen un catalizador; y múltiples deflectores colocados en la dirección longitudinal del tubo de reacción y usadas para cambiar la dirección del medio térmico introducido en la envoltura del reactor, en el que la oxidación catalítica en fase vapor se realiza en condiciones tales que el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico es de $1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ o más alto.

(2) El procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de acuerdo con (1), procedimiento que comprende: oxidar propileno, propano o isobutileno con oxígeno molecular para producir (met)acroleína; y/u oxidar (met)acroleína con oxígeno molecular para producir ácido (met)acrílico.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una realización de un reactor multitubular de intercambio de calor usado en un procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de la presente invención.

La Fig. 2 es una realización de deflectores usados en un reactor multitubular de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 3 es una realización de deflectores usados en un reactor multitubular de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 4 es una vista en planta desde arriba del reactor multitubular de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 5 es una realización de un reactor multitubular de intercambio de calor usado en el procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de la presente invención.

La Fig. 6 es una vista ampliada de una placa de tubo intermedia que separa una envoltura del reactor multitubular de la Fig. 5.

Mejor modo de realizar la invención

Seguidamente se describe detalladamente la presente invención.

5 La presente invención proporciona un procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de una sustancia a oxidar con un gas que contiene oxígeno molecular mediante un reactor multitubular que comprende una envoltura cilíndrica de reactor provista de un puerto de suministro de materias primas y una salida del producto; múltiples conductos circulares dispuestos en torno a la envoltura del reactor y usados para introducir un medio térmico en la envoltura cilíndrica del reactor o para extraer de ella afuera el medio térmico; un dispositivo de circulación para conectar entre
10 sí los múltiples conductos circulares; múltiples tubos de reacción sujetos por múltiples placas de tubos del reactor y que contienen un catalizador; y múltiples deflectores colocados en la dirección longitudinal del tubo de reacción y usadas para cambiar la dirección del medio térmico introducido en la envoltura del reactor, procedimiento que se caracteriza porque la reacción de oxidación catalítica en fase vapor se realiza en condiciones tales que el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico es de $1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ o más.

15 En la presente invención se usa benceno o butano como sustancia a oxidar y se somete a oxidación catalítica en fase gaseosa con un gas que contiene oxígeno molecular para producir anhídrido maleico. La invención también se utiliza cuando al menos se usa uno de los compuestos xileno y naftaleno como sustancia a oxidar y se somete a oxidación catalítica en fase vapor con un gas que contiene oxígeno molecular para producir anhídrido ftálico.

20 Más preferiblemente, en la presente invención se usa propileno, propano o isobutileno como sustancia a oxidar y se somete a oxidación catalítica en fase vapor con un gas que contiene oxígeno molecular para producir (met)acroleína, (en lo que sigue denominada también reacción de una etapa preliminar (una primera etapa de reacción)) La (met) acroleína producida en la primera etapa de reacción se usa luego como sustancia a oxidar y se somete a oxidación catalítica en fase vapor con un gas que contiene oxígeno molecular para producir ácido (met)acrílico, (denominada también en lo que sigue reacción de la etapa subsiguiente (una segunda etapa de reacción)).

25 En la presente invención, el coeficiente de transferencia de calor se determina mediante análisis del flujo del medio térmico usando análisis de simulación con un ordenador.

30 El mencionado análisis del flujo del medio térmico se puede realizar por simulación: la estructura definida del reactor, tal como la disposición de los deflectores y de los tubos de reacción y un puerto de suministro del medio térmico; y cuestiones referentes al medio térmico tales como propiedades físicas y su caudal. Más en particular, la dirección del flujo y la velocidad del flujo del medio térmico se determinan mediante cálculo usando ecuaciones de conservación del momento, conservación de la masa y conservación de la entalpía, etc. En la presente invención, el análisis se puede realizar usando como software de análisis de fluidos un CFX (construido por AEA Technology Plc).

35 Consecuentemente, el mencionado análisis de fluidos del medio térmico permite detectar una porción que tienen un bajo coeficiente de transferencia de calor del medio térmico.

40 Además, en la presente invención, la oxidación catalítica en fase vapor se realiza en condiciones tales que el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico es de $1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ o más. En particular, un tubo de reacción se sella en una zona que tiene un coeficiente de transferencia de calor inferior a $1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ para que no escape de él un gas, o no se deja que se produzca una reacción no cargando catalizador en el tubo de reacción. Alternativamente, no se pone el propio tubo de reacción en esa zona. Esto puede evitar una reacción anormal causada por una temperatura excesivamente aumentada en un tubo de reacción en una zona que tiene un bajo coeficiente de transferencia de calor del medio térmico.

45 También se puede hacer más estrecho un espacio entre los deflectores dispuesto en el lado de la envoltura del reactor donde fluye un medio térmico y un cuerpo del reactor, o un espacio entre los deflectores y el tubo de reacción, o se dispone una pieza para reducir la cantidad de medio térmico que escapa del espacio. De esta manera, el medio térmico puede tener un coeficiente de transferencia de calor aumentado. Alternativamente, la reacción de oxidación catalítica en fase vapor puede realizarse aumentando el caudal del medio térmico o cambiando el tamaño de un deflector para eliminar una zona que tiene un coeficiente de transferencia de calor del medio térmico de menos de $1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

50 La Fig. 1 muestra una primera realización de un reactor multitubular de intercambio de calor que se usa en el procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de la presente invención.

55 En una envoltura 2 del reactor multitubular, los tubos 1a, 1b y 1c se colocan fijando los tubos sobre las placas de tubo 5a, 5b, respectivamente. Se representan teniendo como referencia los números 4a y 4b un puerto de suministro de materias primas como una entrada de la materia prima gas, y una salida del producto como una salida de productos. Sin embargo, el flujo de gas puede ser en cualquier dirección. En la periferia exterior de la envoltura del reactor se usa un conducto circular 3a para la introducción de un medio térmico. El medio térmico sometido a presión por una bomba de circulación 7 para el medio térmico asciende en la envoltura del reactor a través del conducto de circulación 3a y retorna a la bomba de circulación por un conducto de circulación 3b a medida que cambia la dirección de flujo. Esto se debe a una disposición alternativa de: deflectores huecos 6a que tienen sus respectivas aberturas cerca de la parte central de la envoltura del reactor; y deflectores huecos 6b dispuestas de manera que entre los respectivos deflectores huecos y la periferia exterior de la envoltura del reactor se forman aberturas. Parte del medio térmico que absorbe

ES 2 327 516 T3

el calor de reacción es enfriado por un intercambiador de calor (no representado en la figura) a través de un tubo de escape dispuesto en la parte superior de la bomba de circulación 7 y luego se vuelve a introducir en el reactor a través de una tubería 8a de suministro del medio térmico. La temperatura del medio térmico se controla controlando la temperatura o el caudal de un medio térmico de reflujo introducido desde la tubería 8a de suministro de medio térmico en respuesta a una instrucción de un termómetro 14.

Aunque el control de temperatura del medio térmico depende del comportamiento del catalizador usado, es preferible efectuar el control de la temperatura de manera que la diferencia de temperaturas entre el medio térmico en la tubería 8a de suministro de medio térmico y el medio térmico en una tubería 8b de extracción de medio térmico sea de 1 a 10°C, preferiblemente de 2 a 6°C.

Las placas de corriente (no representadas en la figura) se disponen preferiblemente sobre placas de la envoltura en el interior de los respectivos conductos circulares 3a y 3b para minimizar la distribución del caudal del medio térmico en una dirección circunferencial. Como placa de corriente se usa una placa perforada o una placa que tiene una ranura. El flujo se rectifica de manera que se puede cambiar la zona opuesta de la placa perforada o un espacio ranurado para que el medio térmico se pueda introducir a un caudal constante desde la periferia entera. La temperatura interior del conducto circular (3a o preferiblemente, junto con 3b) se puede observar disponiendo dos o más termómetros 15.

Preferiblemente, el número de los deflectores dispuestos en la envoltura de reacción es de tres (dos deflectores del tipo 6a y un deflector del tipo 6b) o más, pero no está particularmente limitado. Después se hará una descripción cuando se toma como ejemplo un reactor (Fig. 1) que tiene tres deflectores.

La presencia de los deflectores evita que el medio térmico fluya hacia arriba y cambia la dirección de flujo del medio térmico en la dirección lateral respecto a la dirección axial del tubo de reacción. Por tanto, el medio térmico se concentra en la parte central de la periferia exterior de la envoltura del reactor y luego gira en torno a la abertura del deflector 6a para dirigirse a la periferia exterior, alcanzando seguidamente el cilindro exterior de la envoltura. El medio térmico gira en torno a la periferia exterior del deflector 6b nuevamente y se mueve hacia arriba a través de la abertura del deflector 6a a la periferia exterior a lo largo de una placa superior 5a de la envoltura del reactor, circulando seguidamente por la bomba por el conducto circular 3b.

Además, los deflectores 6a y 6b tienen taladros para poner los tubos de reacción a través de ellos y espacios entre los deflectores y la envoltura contra la dilatación térmica del reactor. Por tanto, una cierta cantidad del medio térmico puede pasar a través de estos taladros y espacios causando una corriente lateral. Como la corriente lateral no contribuye efectivamente a la eliminación de calor de reacción, es deseable disminuir la corriente lateral.

Se inserta un termómetro 11 en un tubo de reacción situado en el interior del reactor y se puede transmitir una señal del termómetro 11 a la parte de fuera del reactor para registrar una distribución de la temperatura en la dirección axial del reactor en la capa de catalizador. En los tubos de reacción se pueden insertar dos o más termómetros para medir las temperaturas, generalmente en de 3 a 20 puntos por termómetro en la dirección axial del tubo de reacción.

Los tubos de reacción se pueden agrupar en tres tipos en relación con sus disposiciones sobre la base de la relación entre los tubos de reacción y las aberturas de tres deflectores, esto es, la relación entre los tubos de reacción y la dirección de flujo del medio térmico

El tubo de reacción 1a está condicionado sólo por el deflector 6b pero no por los dos deflectores 6a porque el tubo de reacción 1a está dispuesto en las dos aberturas de los deflectores 6a. El tubo de reacción 6a está dispuesto en una zona en la que el medio térmico que pasa a través de la parte exterior del tubo de reacción gira en torno a la parte central del reactor. El flujo del medio térmico principalmente es paralelo a la dirección axial del tubo de reacción. El tubo de reacción 1b está condicionado por tres deflectores 6a, 6b, 6a y la mayoría de los tubos están situados en esta zona. En relación a los tubos de reacción, la dirección de flujo del medio térmico es casi perpendicular a la dirección axial del tubo de reacción en la zona entera del tubo de reacción. El tubo de reacción 1c está en la vecindad de la periferia exterior de la envoltura del reactor y situado en la periferia exterior del deflector 6b sin estar condicionado por el deflector 6b. En la parte central del tubo de reacción 1c, el tubo de reacción 1c está en una zona en la que el medio térmico gira alrededor. En la región, esto es, la parte central del tubo de reacción, el medio térmico fluye paralelamente a la dirección axial del tubo de reacción.

La Fig. 4 muestra una vista desde arriba del reactor de la Fig. 1. Las partes central y del borde de la envoltura del reactor corresponden a una zona en la que se concentra el medio térmico por las aberturas de los deflectores 6a y 6b y están situados los tubos de reacción 1a y 1c. Por tanto, la zona no sólo permite que el medio térmico fluya paralelamente a los ejes de los respectivos tubos, sino que también permite que el caudal del medio térmico sea extremadamente bajo. En la zona, por tanto, el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico tiende a ser bajo.

En cuanto a los deflectores usados en la presente invención, el deflector 6a tiene una abertura en la vecindad de la parte central de la envoltura del reactor. También, el deflector 6b está abierta entre la periferia exterior y un cilindro externo de la envoltura. En la medida en que el medio térmico puede girar en torno a cada abertura, se puede evitar un flujo en desviación del mismo y se puede cambiar el caudal, pudiéndose emplear cualquiera de los deflectores, tal como un deflector no circular del tipo de segmento representada en la Fig. 2, y un deflector de tipo de disco como la

ES 2 327 516 T3

de la Fig. 3. Ambos tipos de deflector no afectan a la relación entre la dirección de flujo del medio térmico y el eje del tubo de reacción.

En particular, el deflector del tipo de disco se usa como deflector común más que las otras. La zona de abertura de la parte central del deflector 6a preferiblemente es de 5 a 50%, más preferiblemente de 10 a 30% de la sección transversal de la envoltura del reactor. La zona de abertura entre el deflector 6b y la placa 2 de la envoltura del reactor preferiblemente es de 5 a 50%, más preferiblemente de 10 a 30% de la sección transversal de la envoltura del reactor. Si la relación de la abertura entre los deflectores (6a y 6b) es demasiado pequeña, se produce un aumento de la pérdida de presión entre los conductos circulares (3a y 3b) a medida que se extiende el paso de flujo del medio térmico, dando por resultado un aumento de la potencia requerida para la bomba 7 de circulación del medio térmico. Si la relación de abertura entre los deflectores es demasiado grande, generalmente hay un aumento del número de los tubos de reacción (1a y 1c) dispuestos en una zona en la que el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico tiende a ser bajo.

En la mayoría de los casos, las distancias entre los deflectores dispuestos (la distancia entre los deflectores 6a y 6b y las distancias entre el deflector 6a y las placas de tubo 5a y 5b) son iguales entre sí. Sin embargo, no hay necesidad de hacerlas iguales. Se pueden definir las distancias para asegurar un caudal requerido del medio térmico que sea definido por el calor de la reacción de oxidación causada en el tubo de reacción, mientras que se minimiza la pérdida de presión del medio térmico. Además, es preferible evitar que la posición del deflector corresponda a la posición del pico de temperatura que indica la temperatura más alta entre la distribución de temperaturas representada por las capas de catalizador en el tubo de reacción. El coeficiente de transferencia de calor es bajo cerca de la superficie del deflector porque el caudal del medio térmico disminuye cerca de la superficie del deflector. Así, cuando la posición del deflector corresponde a la posición del pico de temperatura, se produce un aumento adicional de la temperatura de tal porción.

Para evitar la correspondencia de la posición del pico de temperatura y la posición del deflector, es posible recurrir a la simulación con ordenador descrita antes.

Se introduce una mezcla gaseosa de vapor de agua con propileno, propano, isobutileno y/o (met)acroleína, y un gas que contiene oxígeno molecular como gas materia prima en el reactor multitubular de la presente invención.

La concentración de propileno, propano o isobutileno en el gas materia prima es de 3 a 15% en volumen. La concentración de oxígeno es de 1,5 a 2,5 veces en moles y la concentración de agua es de 0,8 a 2 veces en moles la de propileno, propano o isobutileno.

El gas materia prima introducido se divide en los respectivos tubos de reacción 1a, 1b, 1c, etc. y luego pasa a través de los tubos de reacción para reaccionar en presencia de un catalizador de oxidación incluido en cada uno de los tubos de reacción.

Los catalizadores a usar en la reacción de oxidación catalítica de la presente invención, por ejemplo, catalizadores usados para la oxidación de propileno, propano o isobutileno y para la oxidación de (met)acroleína sólo han ser catalizadores generalmente usados y entre los ejemplos de ellos están incluidos sistemas de catalizadores que contienen Mo, Si, Sb, etc.

Es preferible cargar el tubo de reacción con el catalizador después de cambiar la actividad del catalizador para evitar la generación de puntos calientes y la acumulación de calor en los puntos calientes. Hay muchos procedimientos de cambiar la actividad del catalizador en el tubo de reacción. Concretamente, entre los procedimientos están incluidos uno que implica el uso de diferentes tipos de catalizadores y uno que implica el ajuste de la actividad del catalizador mezclando y diluyendo el catalizador con una sustancia inactiva. Por ejemplo, la parte de entrada del gas materia prima del tubo de reacción se puede llenar con un catalizador que tiene un alto grado de sustancia inactiva, mientras que la parte de salida del tubo de reacción se puede llenar con un catalizador que tiene un grado bajo de sustancia inactiva o un catalizador no diluido.

Además, la actividad del catalizador se puede cambiar en cada tubo de reacción además de cambiar la actividad del catalizador en un tubo de reacción individual.

El grado de dilución del catalizador no debe ser igual en todos los tubos de reacción. Por ejemplo, el tubo de reacción 1a situado en la parte central de la envoltura del reactor tiene una temperatura pico más alta (una parte que tiene la temperatura más alta de la capa de catalizador en el tubo de reacción). Para evitar este fenómeno, la proporción de sustancia inactiva se puede aumentar más que en otros tubos de reacción (1b, 1c) situados en las otras partes. Por tanto, es preferible cambiar el grado de dilución de un catalizador para cada tubo de reacción para ajustar las relaciones de conversión de todos los tubos de reacción al mismo nivel.

No hay limitación particular de la sustancia inactiva usada en la presente invención siempre que sea un material estable en las condiciones de reacción y no tenga reactividad con una materia prima y un producto. Concretamente, sin embargo, las sustancias inactivas pueden ser las usadas como soportes para catalizadores, tales como alúmina, carburo de silicio, sílice, óxido de zirconio y óxido de titanio. Además, como en el caso del catalizador, la forma del soporte no está limitada. La forma puede ser, por ejemplo, globular, cilíndrica, anular e infinitas formas. Además, las dimensiones del soporte se pueden definir considerando el diámetro del tubo de reacción y la diferencia de presión.

ES 2 327 516 T3

En la mayoría de los casos, como medio térmico se usa Niter, que es una mezcla de nitratos que fluye al lado de la envoltura del reactor. Además se puede usar cualquiera de los medios térmicos fluidos orgánicos basados en éter de fenilo. El flujo del medio térmico elimina del tubo de reacción el calor de reacción. Sin embargo, un medio térmico introducido en la envoltura del reactor desde el conducto circular 3a para la inducción de un medio térmico tiene una zona en la que el medio térmico fluye desde la periferia exterior del reactor a la parte central y una zona en la que el medio térmico gira en torno a la parte central. Cuando la dirección del medio térmico es perpendicular al eje del tubo de reacción, generalmente, el coeficiente de transferencia de calor es de 1.000 a 2.000 W/(m².K). Cuando se usa Niter como medio térmico, el coeficiente de transferencia de calor puede ser de 100 a 300 W/(m².K), aunque el valor depende del caudal, flujo ascendente o flujo descendente, del medio térmico cuando el flujo no es perpendicular al eje.

Por otra parte, el coeficiente de transferencia de calor de la capa de catalizador en el tubo de reacción es casi de 100 W/(m².K), incluso aunque depende seguramente del caudal del gas materia prima. Cuando el flujo del medio térmico es perpendicular al eje del tubo de reacción, el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico fuera del tubo es de 10 a 20 veces el coeficiente de transferencia de calor de la capa de catalizador en el tubo. Por tanto, un cambio del caudal del medio térmico ejerce un efecto pequeño sobre el coeficiente de transferencia de calor general (aquí, el coeficiente de transferencia de calor general significa un coeficiente de transferencia de calor calculado considerando varias condiciones, incluidos el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico fuera del tubo de reacción, el coeficiente de transferencia de calor de la capa de catalizador en el tubo de reacción, la conductividad térmica del tubo de reacción y el espesor del tubo de reacción). Sin embargo, cuando el medio térmico fluye paralelamente al eje del tubo, los coeficientes de transferencia de calor para el interior y el exterior del tubo de reacción son casi iguales entre sí. Así, la eficiencia de la eliminación de calor puede ser ampliamente influida por el estado fluido del medio térmico fuera del tubo de reacción. Esto es, cuando el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico fuera del tubo es de 100 W/(m².K), el coeficiente de transferencia de calor general es casi la mitad del caso en el que es de 1.000 a 2.000 W/(m².K). Una disminución del coeficiente de transferencia de calor fuera del tubo ejerce una gran influencia sobre el coeficiente de transferencia de calor general. Por tanto, al considerar los coeficientes de transferencia de calor del exterior y el interior del tubo de reacción, se deben estudiar las condiciones para realizar una reacción de oxidación catalítica en fase vapor.

El diámetro interior del tubo de reacción del reactor multitubular de la presente invención preferiblemente es de 10 a 50 mm, mas preferiblemente de 20 a 30 mm, aunque sobre él tienen influencia la cantidad del calor de reacción en el tubo de reacción y el tamaño de partícula del catalizador. Si el diámetro interior del tubo de reacción es demasiado pequeño, disminuye la cantidad de catalizador cargada. Así, el número de los tubos de reacción aumenta respecto a la cantidad de catalizador requerida, dando por resultado un aumento del tamaño del reactor. Por otra parte, si el diámetro interior del tubo de reacción es demasiado grande, la superficie del reactor disminuye respecto a la cantidad de catalizador requerida. Por tanto, disminuye la superficie de transferencia de calor para eliminar el calor de reacción.

La Fig. 5 muestra un reactor multitubular que tiene una envoltura del reactor dividida por una placa intermedia 9 de tubo y un procedimiento usando tal reactor que está comprendido en el procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de acuerdo con la presente invención. Por los respectivos espacios divididos circulan diferentes medios térmicos, controlándose a diferentes temperaturas las temperaturas de los medios. Se puede introducir por 4a o 4b un gas materia prima. El gas materia prima introducido desde un puerto de materia prima reacciona sucesivamente en los tubos de reacción del reactor.

En el reactor multitubular representado en la Fig. 5, las zonas superior e inferior del reactor divididas por la placa intermedia 9 de tubo contienen un medio térmico a diferentes temperaturas. Por tanto, hay casos diferentes:

- (1) en un tubo de reacción está cargado el mismo catalizador, mientras que las reacciones pueden transcurrir a diferentes temperaturas en las partes de entrada del gas materia prima y de salida, respectivamente;
- (2) la parte de entrada de un gas materia prima está cargada con un catalizador, mientras que la parte de salida no está cargada con catalizador, de manera que la parte de salida queda como un tubo vacío, o la parte de salida está cargada con un material inactivo sin actividad de reacción para enfriar rápidamente un producto de reacción;
- (3) las partes de entrada del gas materia prima y salida, respectivamente, están cargadas con diferentes catalizadores, y una parte entre las partes de entrada y salida no está cargada con catalizador, de manera que la parte queda como tubo vacío, o la parte está cargada con un material inactivo sin actividad de reacción para enfriar rápidamente un producto de reacción.

Por ejemplo, se puede introducir una mezcla gaseosa de un gas que contiene oxígeno molecular con propileno, propano o isobutileno desde un puerto de suministro de materia prima en el reactor multitubular de la Fig. 5 a usar en la presente invención para producir (met)acroleína primeramente en una parte de la etapa preliminar para una reacción en una etapa temprana. La (met)acroleína se oxida luego en una segunda etapa de reacción para seguidamente producir ácido (met)acrílico. Las partes de reacción de la primera etapa y la segunda etapa en el tubo de reacción tienen diferentes catalizadores, respectivamente. Las partes de la primera etapa y de la segunda etapa se controlan a diferentes temperaturas para realizar las reacciones en condiciones óptimas. Preferiblemente, una parte entre la parte de la primera etapa y la subsiguiente parte de etapa del tubo de reacción, en la que se sitúa la placa intermedia de tubo, se carga con un material inactivo no involucrado en la reacción.

ES 2 327 516 T3

La Fig. 6 muestra una vista ampliada de la placa intermedia de tubo. Aunque la parte de la etapa preliminar y la parte de la etapa subsiguiente se controlan a temperaturas diferentes, cuando la diferencia de temperaturas es de más de 100°C, la transferencia de calor desde el medio térmico a alta temperatura al medio térmico a baja temperatura se hace demasiado grande para ignorarla y la precisión de la temperatura de reacción a bajas temperaturas tiende a ser baja. En tal caso, es necesario un aislamiento para impedir una transferencia de calor por encima o por debajo de la placa intermedia de tubo. La Fig. 6 muestra el uso de placas aislantes. Preferiblemente se obtiene un efecto aislante instalando dos o tres placas 10 protectoras del calor en posiciones a aproximadamente 10 cm por encima o por debajo de la placa intermedia de tubo para formar un espacio muerto 12 que está cargado con el medio térmico, pero que no tiene flujo. La placa 10 de protección frente al calor puede fijarse a la placa intermedia 9 de tubo con, por ejemplo, una barra espaciadora 13.

Aunque las flechas de las Figs. 1 y 5 indican que la dirección de flujo de un medio térmico en la envoltura del reactor está en dirección ascendente, las direcciones de flujo pueden estar en la dirección opuesta en la presente invención. Se debe tomar una decisión sobre las direcciones del flujo de circulación del medio térmico para evitar un fenómeno de arrastre en el que el flujo del medio térmico arrastra gases, en particular gases inertes tales como nitrógeno que pueden estar presentes en la parte de arriba de la envoltura 2 del reactor y de la bomba de circulación 7. Cuando el medio térmico fluye hacia arriba (Fig. 1), el arrastre de gas en la parte superior de la bomba de circulación 7 puede causar un fenómeno de cavitación y en el peor de los casos se rompe la bomba. Cuando el medio térmico fluye hacia abajo, el fenómeno de arrastre de gas se puede presentar en la parte superior de la envoltura del reactor para producir partes de retención de la fase gas en la parte superior de la envoltura. Las partes de arriba de los tubos de reacción en torno a los cuales están situadas las partes de retención no serán enfriadas por el medio térmico.

Como un plan de prevención contra la retención de gases, es necesario instalar una tubería de extracción de gas para sustituir gases en las capas de gases con el medio térmico. Con este fin, la presión en la envoltura debe ser alta, para lo cual debe aumentarse la presión en la tubería de suministro 8a y también se puede instalar una tubería 8b de extracción de medio térmico tan alta como sea posible. Es preferible instalar la tubería de extracción del medio térmico como mínimo tan alta como la placa 5a de tubo.

Cuando el reactor multitubular de la Fig. 1 se adopta como reactor multitubular para oxidar propileno, propano o isobutileno con un gas que contiene oxígeno molecular, y se usa con flujos descendentes del gas de proceso, de otra manera, cuando el gas materia prima entra por 4b y el producto sale por 4a, la concentración del producto diana (met)acroleína es alta en la vecindad de la salida 4a del reactor. En este caso, la temperatura del gas de proceso llega a ser alta también debido al calor de reacción. Así, en este caso, es preferible tener el gas de proceso suficientemente enfriado instalando un intercambiador de calor después de 4a en el reactor de la Fig. 1 para evitar (met)acroleína de una reacción de autooxidación (reacción de autólisis).

Cuando el reactor multitubular de la Fig. 5 se adopta en flujos descendentes del gas de proceso, de otra manera, cuando el gas materia prima entra por 4b y el producto sale por 4a, la concentración del producto diana (met)acroleína es alta en la vecindad de la placa intermedia 9 de tubo, que es el punto final de reacción en la primera etapa. Por tanto, la temperatura del gas de proceso cerca de la placa intermedia de tubo llega a ser alta también debido al calor de reacción. Cuando sólo la primera etapa (5a-6a-6b-6a-9) contiene un catalizador, el tubo de reacción 1a, 1b y 1c de la segunda etapa (de 9 a 5b) se mantiene alejado de la reacción y el gas de proceso se enfría con un medio térmico que fluye en los conductos del lado de la envoltura para evitar (met)acroleína procedente de una reacción de autooxidación. En este caso, los tubos de reacción 1a, 1b y 1c (de 9 a 5b) son retenidos sin catalizador alguno para estar vacíos, o se cargan con un material sólido sin actividad de reacción. Es preferible esto último para mejorar las propiedades de transferencia de calor.

Cuando en la primera etapa (5a-6a-6b-6a-9) y en la segunda etapa (9-6a'-6b'-6a'-5b) del reactor de la Fig. 5 se cargan diferentes catalizadores para producir (met)acroleína a partir de propileno, propano o isobutileno en la primera etapa y para producir ácido (met)acrílico en la segunda etapa, la temperatura de la capa de catalizador en la primera etapa llega a ser más alta que la temperatura de la capa del catalizador en la segunda etapa. Específicamente, puesto que la temperatura llega a ser alta en la vecindad del punto final de reacción de la primera etapa (6a-9) y en la vecindad del punto de iniciación de la segunda etapa (9-6a'), es preferible no realizar la reacción en esta parte y el gas de proceso se debe enfriar con un medio térmico que fluye en los conductos en el lado de la envoltura para evitar (met)acroleína procedente de la reacción de autooxidación. En este caso, las partes sin catalizador alguno se han de disponer en la vecindad de la placa intermedia 9 de tubo (entre 6a-9-6a' de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c) para que estén vacíos, o la vecindad se carga con un material sólido sin actividad de reacción. Para mejorar las propiedades de transferencia de calor es preferibles esto último.

60 Ejemplos

En lo que sigue se describe la presente invención haciendo referencia a los ejemplos. Es innecesario decir que la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

65 Ejemplo 1

Para preparar la realización de una reacción de oxidación de propileno, se produjo, como catalizador para la etapa preliminar, un polvo de catalizador que tiene una composición de Mo(12) Bi(5) Ni(3) Co(2) Fe(0,4) Na(0,2) B(0,4) K

ES 2 327 516 T3

(0,1) Si(24) O(x). (La composición x del oxígeno es un valor determinado por el estado de oxidación de cada metal). Se moldeó con el polvo de catalizador y se usó un catalizador en anillo con un diámetro exterior \varnothing de 5 mm, un diámetro interior \varnothing de 2 mm y una altura de 4 mm.

5 Se usó un reactor representado en la Fig. 1, reactor que tenía una envoltura del reactor con un diámetro interior de 4.500 mm que tenía 12.000 tubos de reacción de acero inoxidable, cada uno de los cuales tenía una longitud de 3,5 m, un diámetro interior \varnothing de 24 mm y un diámetro exterior \varnothing de 28 mm.

10 Como medio térmico se usó Niter, una sal fundida mezcla de nitratos, que se suministró desde la parte inferior del reactor.

La temperatura del medio térmico indica la temperatura del medio térmico suministrado al reactor. El reactor funcionó con un caudal del medio térmico de 2.500 m³h.

15 La simulación del análisis de fluidos del medio térmico se hizo usando el software de análisis de fluidos CFX4 (hecho por AEA Technology Plc) basado en condiciones tales como el tamaño y disposición de los tubos de reacción, los caudales del gas de alimentación y el caudal del medio térmico. El resultado revela la presencia de una zona con un coeficiente de transmisión de calor de 500 a 900 W/(m².K) en la parte central del reactor y de otras partes con un coeficiente de transferencia de calor de 1.000 a 1.600 W/(m².K).

20 Cada tubo de reacción de la zona con un coeficiente de transferencia de calor de 500 a 900 W/(m².K) se cerró con una tapa metálica para evitar que fluyera un gas.

25 Cada uno de los restantes tubos de reacción se cargó con 1,5 l del catalizador de la etapa preliminar descrito antes.

Desde la parte superior del reactor se introdujo un gas materia prima que contenía propileno a una concentración de 9% en volumen, a una presión manométrica de 75 kPa. La distribución de la temperatura en los tubos de reacción se midió insertando un termómetro que tenía 10 puntos de medida en las direcciones axiales de los tubos. En particular, la temperatura más alta se registró como temperatura pico.

30 Con un funcionamiento durante una semana a una temperatura del medio térmico de 330°C, la conversión del propileno era de 97%, el rendimiento combinado de acroleína y ácido acrílico era de 92% y la temperatura pico en las capas de catalizador de reacción era de 385°C.

35 Ejemplo comparativo 1

Se quitaron las tapas de los tubos de reacción en las zonas con un coeficiente de transferencia de calor de 500 a 900 W/(m².K) del Ejemplo 1. El ensayo se realizó en las mismas condiciones del Ejemplo 1 excepto que cada uno de los tubos de reacción en esta zona se cargó también con 1,5 l del mismo catalizador de la etapa preliminar usado en el Ejemplo 1.

40 Desde la parte superior del reactor se suministró un gas materia prima que contenía propileno a una concentración de 9% en volumen a una presión manométrica de 75 kPa. La distribución de la temperatura en los tubos de reacción se midió insertando un termómetro que tenía 10 puntos de medida en las direcciones axiales de los tubos.

45 Con un funcionamiento durante una semana a una temperatura del medio térmico de 330°C, la conversión del propileno era de 95%, el rendimiento combinado de acroleína y ácido acrílico era de 89% y la temperatura pico en las capas de catalizador de reacción era de 430°C en la parte central del reactor y de 385°C en otras partes.

50 Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, realizando la oxidación catalítica en fase vapor en las condiciones de coeficientes de transferencia térmica de 1.000 W/(m².K) o más altos, se proporciona el procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor usando un reactor multitubular, que es capaz de: eliminar eficientemente calor de reacción; evitar la formación de puntos calientes; proporcionar eficientemente un producto deseado; y extender el tiempo de vida de un catalizador sin deterioro de la actividad catalítica.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de una sustancia a oxidar con un gas que contiene oxígeno molecular por medio de un reactor multitubular, reactor multitubular que comprende: una envoltura (2) cilíndrica del reactor provista de un puerto (4a) de suministro de materia prima y una salida (4b) de producto; múltiples conductos circulares (3a, b) dispuestos en torno a la envoltura cilíndrica del reactor y usados para introducir en la envoltura cilíndrica del reactor un medio térmico, o para extraer de ella el medio térmico; un dispositivo de circulación para conectar los múltiples conductos circulares entre sí; múltiples tubos (1a, b, c) de reacción sujetos por medio de múltiples placas (5a, b) de tubos y que tienen acomodados en ellos un catalizador; y múltiples deflectores (6a, b) dispuestos en una dirección longitudinal del tubo de reacción y usados para cambiar una dirección del medio térmico introducido en la envoltura del reactor, en el que

15 • la oxidación catalítica en fase vapor se realiza en condiciones tales que el coeficiente de transferencia de calor del medio térmico es de $1.000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ o más alto.

20 2. El procedimiento de oxidación catalítica en fase vapor de acuerdo con la reivindicación 1, procedimiento que comprende:

oxidar propileno, propano o isobutileno con oxígeno molecular para producir (met)acroleína; y/u oxidar (met)acroleína con oxígeno molecular para producir ácido (met)acrílico.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

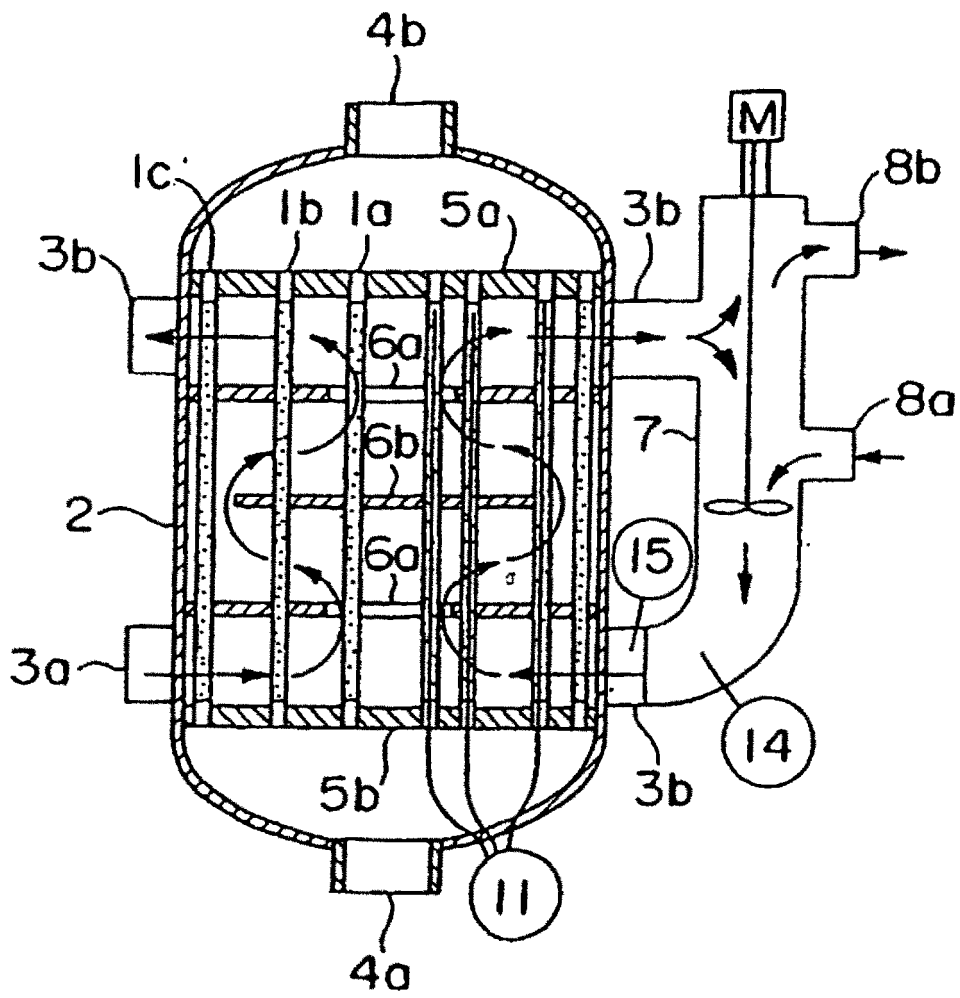


FIG. 1

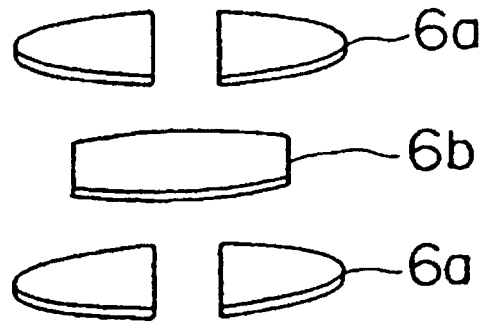


FIG. 2

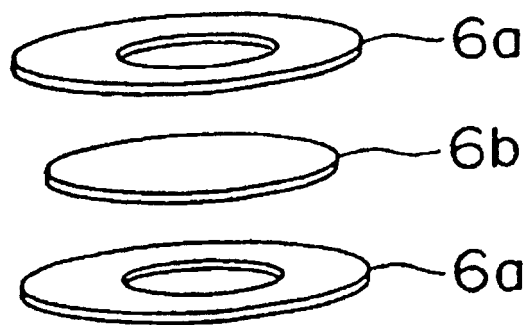


FIG. 3

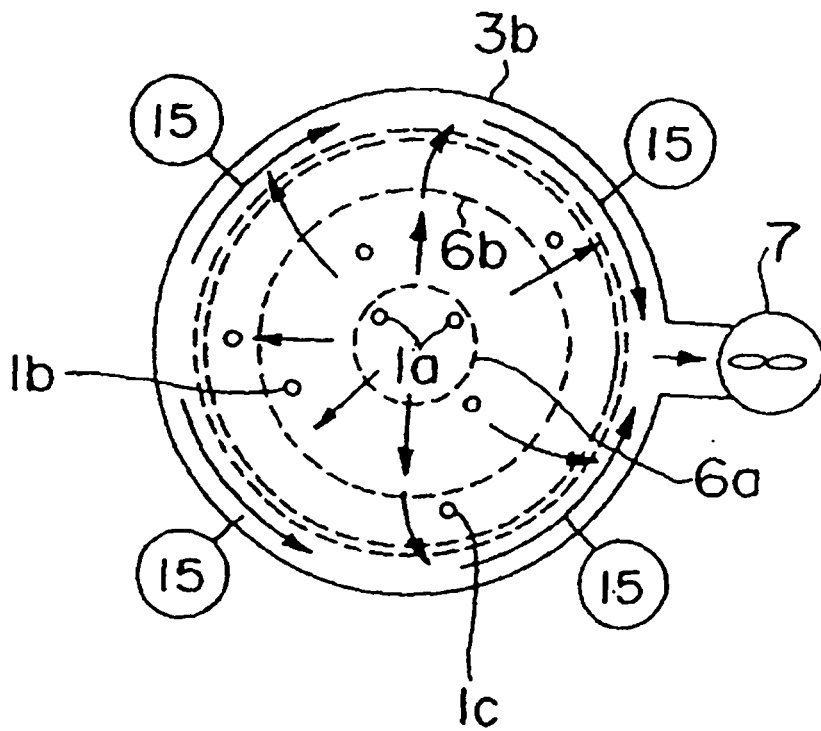


FIG. 4

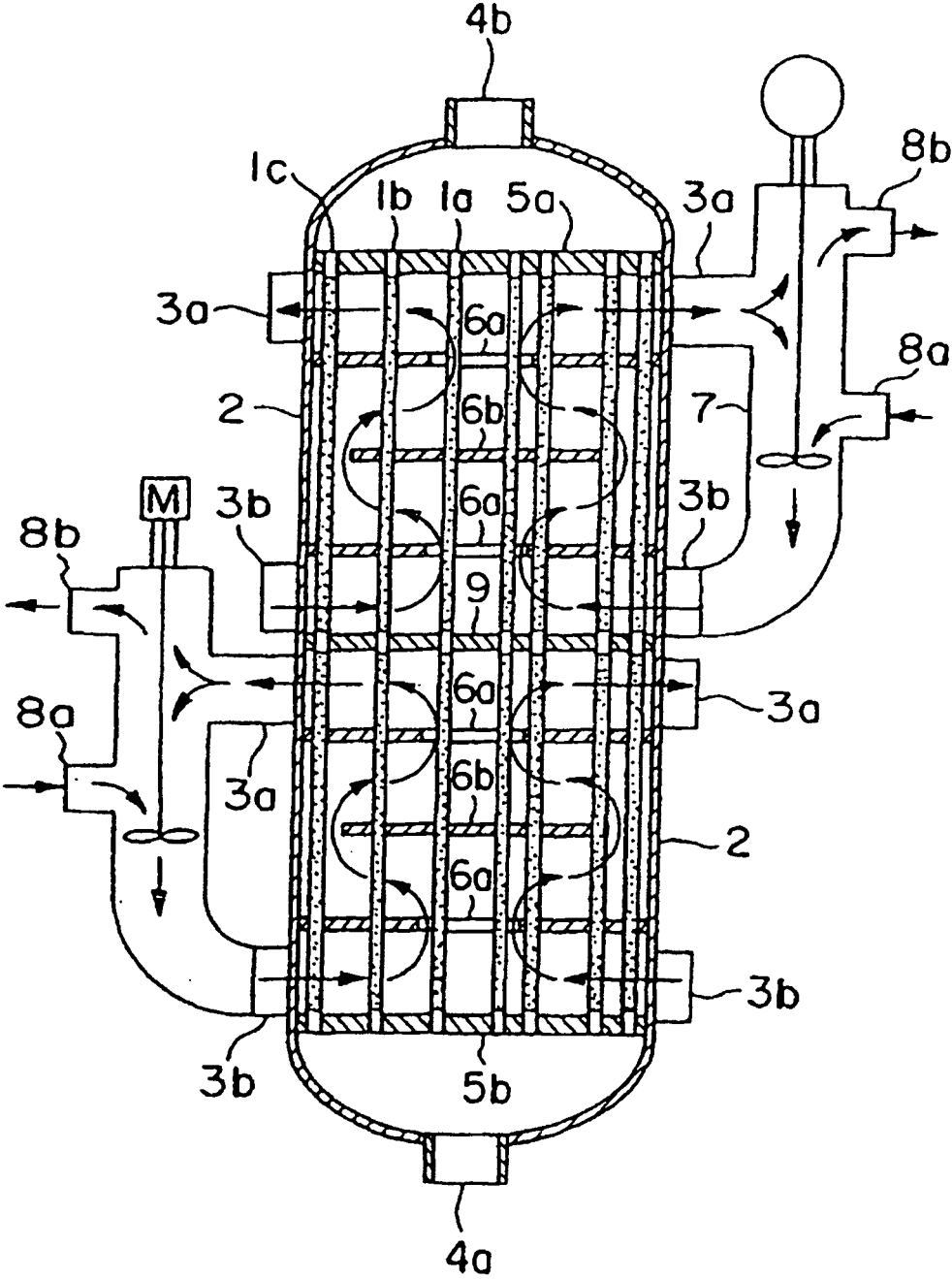


FIG. 5

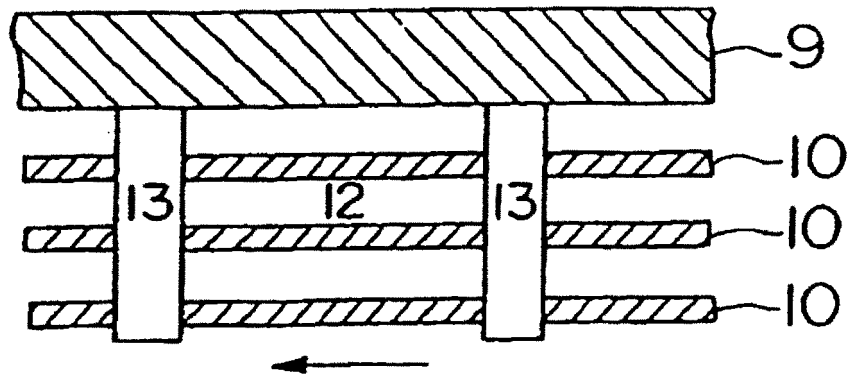


FIG. 6