



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 626**

51 Int. Cl.:
C07C 57/055 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04722167 .6**

86 Fecha de presentación : **20.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1611079**

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

54 Título: **Procedimiento para la oxidación parcial de acroleína en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea.**

30 Prioridad: **25.03.2003 DE 103 13 214**
05.06.2003 US 475792 P

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

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

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 286 626 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).

ES 2 286 626 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la oxidación parcial de acroleína en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación parcial, en fase gaseosa, mediante catálisis heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico, en el cual se conduce una mezcla gaseosa inicial de la reacción, que contiene acroleína, oxígeno molecular y, al menos, un gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una relación molar $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$, en una etapa de reacción a través de una carga a granel del catalizador en lecho fijo, cuya masa activa es, al menos un óxido multimetálico que contenga los elementos Mo y V, con la condición de que

- la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté dispuesta en dos zonas de temperatura A, B, sucesivas en el espacio,
- tanto la temperatura de la zona de temperatura A como también la temperatura de la zona de temperatura B sea una temperatura en el intervalo desde 230 hasta 320°C,
- la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida por, al menos, dos zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo, sucesivas en el espacio, siendo esencialmente constante la actividad específica, con respecto al volumen, dentro de una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y aumentando bruscamente en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción en la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo,
- la zona de temperatura A se extienda hasta una conversión de la acroleína del 45 hasta el 85% en moles,
- en el caso de un solo paso de la mezcla gaseosa inicial de la reacción a través del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, la conversión de la acroleína sea $\geq 90\%$ en moles y la selectividad para la formación del ácido acrílico, con relación a la acroleína convertida, sea $\geq 90\%$ en moles,
- el orden cronológico, en el que la mezcla gaseosa de la reacción recorra las zonas de temperatura A, B corresponda al orden alfabético de las zonas de temperatura,
- la velocidad espacial, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, de la acroleína, contenida en la mezcla gaseosa inicial de la reacción, sea ≥ 70 NI de acroleína/l de carga a granel del catalizador en lecho fijo $\cdot h$, y
- la diferencia $T^{maxA} - T^{maxB}$, formada entre la temperatura máxima T^{maxA} , que presenta la mezcla gaseosa de la reacción dentro de la zona de temperatura A, y la temperatura máxima T^{maxB} , que presenta la mezcla gaseosa de la reacción dentro de la zona de temperatura B, sea $\geq 0^\circ C$.

El procedimiento anteriormente indicado para la oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea es conocido en principio por ejemplo por la publicación DE-A 19910508 y es importante, especialmente, como segunda etapa de oxidación en la fabricación de ácido acrílico mediante oxidación catalítica en fase gaseosa, en dos etapas, a partir de propeno. El ácido acrílico es un monómero importante, que encuentra aplicación como tal o en forma de sus ésteres de alquilo para la formación, por ejemplo, de polímeros adecuados como pegamentos.

La mezcla gaseosa inicial de la reacción contiene, además de oxígeno molecular y de los reactivos, en general un gas inerte para mantener el gas de la reacción fuera de la zona de explosión.

Un objetivo de una oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, consiste en conseguir una selectividad S^{AA} en ácido acrílico tan elevada como sea posible (es decir el número de moles de acroleína convertida para dar ácido acrílico, con relación al número de moles de la acroleína convertida) en un solo paso de la mezcla gaseosa de la reacción a través de la etapa de la reacción bajo condiciones marco prefijadas por lo demás.

Otro objetivo consiste en alcanzar una conversión tan elevada como sea posible U^{AC} de la acroleína (es decir el número de moles de acroleína convertida, con relación al número de moles de acroleína empleada) con un solo paso de la mezcla gaseosa de la reacción a través de la etapa de reacción bajo condiciones marco predeterminadas por lo demás.

Cuando la S^{AA} sea elevada, con una U^{AC} elevada, esto corresponderá a un rendimiento elevado A^{AA} en ácido acrílico (A^{AA} es el producto $U^{AC} \cdot S^{AA}$; es decir el número de moles de acroleína convertida en ácido acrílico, con relación al número de moles de la acroleína empleada).

Otro objetivo de una oxidación parcial de acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, consiste en conseguir un rendimiento espacio-tiempo (RZA^{AA}) en acroleína tan elevado como sea posible

ES 2 286 626 T3

(es decir en una forma de proceder continua, la cantidad total de ácido acrílico, en litros, generada por hora y volumen de la carga a granel del catalizador en lecho fijo empleado).

El rendimiento espacio-tiempo será, con un rendimiento dado A^{AA} , constante, será tanto mayor cuanto mayor sea la velocidad espacial, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, en la etapa de reacción con acroleína (entendiéndose como tal la cantidad de acroleína en litros normales (= NI; el volumen en litros, que ocuparía la cantidad de acroleína correspondiente bajo condiciones normales, es decir a 25°C y a 1 bar), que se conduce como parte integrante de la mezcla gaseosa inicial de la reacción, por hora, a través de un litro de la carga a granel del catalizador en lecho fijo).

La publicación DE-A 19910508 y la publicación WO 00/53559 ciertamente enseñan que los objetivos precedentemente citados pueden alcanzarse, en principio, mediante el procedimiento descrito al principio para la oxidación parcial en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, de la acroleína para dar ácido acrílico. Esto es ventajoso en tanto en cuanto pueda conseguirse una baja actividad, específica con respecto al volumen, dentro de una carga a granel del catalizador en lecho fijo o bien dentro de las zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, por ejemplo si se diluyen los cuerpos moldeados catalíticos propiamente dichos, que portan la masa activa, con cuerpos moldeados diluyentes, inertes, exentos de masa activa, con lo cual se vuelve más económica, en su conjunto, la carga a granel del catalizador en lecho fijo.

El inconveniente de las enseñanzas de la publicación DE-A 19910508 así como de la publicación WO 00/53559 consiste en que no presentan ningún ejemplo de realización correspondiente y, por lo tanto, no describen la configuración concreta de una forma de proceder de este tipo.

De manera similar, la publicación EP-A 1106598 enseña un procedimiento para la oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, en el cual la carga a granel del catalizador en lecho fijo de la zona de reacción está constituida por varias zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo, dispuestas en serie en el espacio, cuya actividad específica, con respecto al volumen, permanece esencialmente constante dentro de una zona de carga a granel del catalizador en lecho fijo y aumenta bruscamente, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción cuando se produce la transición desde una zona de carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de carga a granel del catalizador en lecho fijo y puede disponerse en varias zonas de temperatura.

Según las enseñanzas de la publicación EP-A 1106598 es conveniente en este caso que las zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y las zonas de temperatura coincidan en el espacio.

Sin embargo, investigaciones propias, realizadas por la solicitante, han dado como resultado, que no se requiere, por regla general, una coincidencia en el espacio entre las zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y las zonas de temperatura para conseguir, de manera óptima, los diversos objetivos indicados.

Esto se debe, entre otras cosas a que la transición desde la zona de temperatura A hasta la zona de temperatura B y la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo se aprovechan bien como medidas que actúan esencialmente de la misma manera o bien como medidas que actúan esencialmente de manera contrapuesta.

Cuando se aprovechen como medidas, que actúen esencialmente de la misma manera (por ejemplo transición desde una zona de temperatura A más fría hasta una zona de temperatura B más caliente y transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con una actividad específica, con respecto al volumen, más baja hasta una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con una actividad específica, con respecto al volumen, más elevada; teniendo ambas medidas como objetivo el apoyo de la reacción), el efecto total alcanzado en la zona de la transición sobrepasará frecuentemente el objetivo pretendido y resultará, por ejemplo, una reducción del S^{AA} .

Cuando se utilicen como medidas, que actúen sensiblemente de manera contrapuesta (por ejemplo transición desde una zona de temperatura A más caliente hasta una zona de temperatura B más fría y transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con una actividad específica, con respecto al volumen, más baja hasta una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con una actividad específica, con respecto al volumen, más elevada; teniendo la primera medida como objetivo la reducción de la reacción y teniendo la segunda medida como objetivo el apoyo de la reacción), se neutralizarán, frecuentemente, los efectos individuales en la zona de transición y resultará un U^{AC} disminuido.

La tarea de la presente invención consistía, por lo tanto, en poner a disposición un procedimiento para la oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea en una disposición de varias zonas, que no presentase los inconvenientes de los procedimientos del estado de la técnica.

Por lo tanto, se encontró un procedimiento para la oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, en el cual se conduce, en una etapa de reacción, una mezcla gaseosa inicial de la reacción, que contiene acroleína, oxígeno molecular y, al menos, un gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una relación molar $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$, a través de una carga a granel del catalizador en lecho

ES 2 286 626 T3

fijo, cuya masa activa es, al menos, un óxido multimetálico que contiene los elementos Mo y V, con la condición de que

- 5 - la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté dispuesta en dos zonas de temperatura A, B, sucesivas en el espacio,
- tanto la temperatura de la zona de temperatura A como también la temperatura de la zona de temperatura B sea una temperatura en el intervalo desde 230 hasta 320°C,
- 10 - la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida por, al menos, dos zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo, sucesivas en el espacio, siendo esencialmente constante la actividad específica, con respecto al volumen, dentro de una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y aumentando bruscamente en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción en la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo,
- 15 - la zona de temperatura A se extienda hasta una conversión de la acroleína del 45 hasta el 85% en moles,
- en el caso de un solo paso de la mezcla gaseosa de la reacción a través del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, la conversión de la acroleína sea $\geq 90\%$ en moles y la selectividad para la formación del ácido acrílico, con relación a la acroleína convertida, sea $\geq 90\%$ en moles,
- 20 - el orden cronológico, en el que la mezcla gaseosa de la reacción recorra las zonas de temperatura A, B corresponda al orden alfabético de las zonas de temperatura,
- 25 - la velocidad espacial, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, de la acroleína, contenida en la mezcla gaseosa inicial de la reacción, sea ≥ 70 NI de acroleína/l de carga a granel del catalizador en lecho fijo $\cdot h$, y
- 30 - la diferencia $T^{\max A} - T^{\max B}$, formada por la temperatura máxima $T^{\max A}$, que presenta la mezcla gaseosa de la reacción dentro de la zona de temperatura A, y la temperatura máxima $T^{\max B}$, que presenta la mezcla gaseosa de la reacción dentro de la zona de temperatura B, sea $\geq 0^\circ\text{C}$.

caracterizado porque

- 35 la transición desde la zona de temperatura A hasta la zona de temperatura B en la carga a granel del catalizador en lecho fijo no coincide (en el espacio) con la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo.

40 En esta descripción se entenderá por temperatura de una zona de temperatura, la temperatura de la parte de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, que se encuentra en la zona de temperatura cuando se lleve a cabo el procedimiento según la invención, sin embargo en ausencia de una reacción química. Si esta reacción no es constante dentro de la zona de temperatura, la expresión temperatura de una zona de temperatura quiere decir en este caso el valor medio (en número) de la temperatura de la carga a granel del catalizador en lecho fijo a lo largo de la zona de reacción. En este caso lo esencial consiste en que se verifique esencialmente de manera independiente entre sí la termostatación de las zonas de temperatura individuales.

50 Puesto que la oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, es una reacción marcadamente exotérmica, la temperatura de la mezcla gaseosa de la reacción es, por regla general, diferente de la temperatura de una zona de temperatura, cuando se verifica el paso reactivo a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo. Normalmente ésta se encuentra por encima de la temperatura de la zona de temperatura y recorre dentro de una zona de temperatura por regla general un máximo (máximo de punto caliente) o cae a partir de un valor máximo.

55 Por regla general, en el procedimiento según la invención, la diferencia $T^{\max A} - T^{\max B}$ no será mayor que 75°C. Según la invención $T^{\max A} - T^{\max B}$ toma preferentemente un valor $\geq 3^\circ\text{C}$ y $\leq 60^\circ\text{C}$. De forma muy especialmente preferente $T^{\max A} - T^{\max B}$, en el procedimiento según la invención, toma un valor $\geq 5^\circ\text{C}$ y $\leq 40^\circ\text{C}$.

60 La diferencia $T^{\max A} - T^{\max B}$, exigida según la invención, se establece, durante la realización del procedimiento según la invención, en el caso de velocidades especiales de la acroleína más bien bajas (≥ 70 NI/l $\cdot h$ y < 150 NI/l $\cdot h$) a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, normalmente sí, por un lado, tanto la temperatura de la zona de reacción A, así como también la temperatura de la zona de reacción B, se encuentran en el intervalo desde 230 hasta 320°C y, por otro lado, la diferencia entre la temperatura de la zona de reacción B (T_B) y la temperatura de la zona de reacción A (T_A), es decir $T_B - T_A$, toma valores $\leq 0^\circ\text{C}$ y $\geq -20^\circ\text{C}$ o $\geq -10^\circ\text{C}$; o bien $\leq 0^\circ\text{C}$ y $\geq -5^\circ\text{C}$, o frecuentemente $\leq 0^\circ\text{C}$ y $\geq -3^\circ\text{C}$.

65 Cuando se lleva a cabo el procedimiento según la invención con elevadas velocidades espaciales de la acroleína (≥ 150 NI/l $\cdot h$ y ≤ 300 NI/l $\cdot h$ o bien ≤ 600 NI/l $\cdot h$), la diferencia $T^{\max A} - T^{\max B}$, requerida según la invención, se establece cuando, por un lado, tanto la temperatura de la zona de reacción A, así como también la temperatura de la

ES 2 286 626 T3

zona de reacción B se encuentren en el intervalo desde 230 hasta 320°C y $T_B - T_A$ tome valores $> 0^\circ\text{C}$ y $\leq 40^\circ\text{C}$, o $\geq 5^\circ\text{C}$ y $\leq 35^\circ\text{C}$ o bien 30°C , o $\geq 10^\circ\text{C}$ y $\leq 25^\circ\text{C}$ o bien 20°C , o 15°C .

5 La indicación precedente, que se refiere a la diferencia de temperaturas $T_B - T_A$, es válida, por regla general, también cuando la temperatura de la zona de reacción A se encuentre en el intervalo preferente desde 250 hasta 300°C o bien en el intervalo especialmente preferente desde 260 hasta 280°C .

10 La velocidad espacial de la acroleína, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, puede tomar, por lo tanto, en el procedimiento según la invención por ejemplo los valores $\geq 70 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ o bien $\geq 90 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $\leq 300 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$, o $\geq 110 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $\leq 280 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$, o $\geq 130 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $\leq 260 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$, o $\geq 150 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $\geq 240 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$, o $\geq 170 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $\leq 220 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$, o $\geq 190 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $\leq 200 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$.

15 Según la invención la zona de temperatura A se extiende, preferentemente, hasta una conversión de la acroleína del 50 hasta el 85% en moles o bien del 60 hasta el 85% en moles.

20 La presión de trabajo en el procedimiento según la invención puede encontrarse tanto por debajo de la presión normal (por ejemplo hasta 0,5 bares inclusive) así como también por encima de la presión parcial. De manera típica la presión de trabajo se encontrará en valores desde 1 hasta 5 bares, frecuentemente desde 1 hasta 3 bares. Normalmente la presión de la reacción no sobrepasará los 100 bares.

25 La relación molar entre O_2 :acroleína en la mezcla gaseosa inicial de la reacción debe ser, según la invención, $\geq 0,5$. Frecuentemente se encontrará en valores ≥ 1 . Usualmente esta relación se encontrará en valores ≤ 3 . Frecuentemente la relación molar entre O_2 :acroleína en la mezcla gaseosa inicial de la reacción se encuentra entre 1 hasta 2 o bien entre 1 hasta 1,5.

30 Por regla general, la conversión de la acroleína, con relación a un solo paso, en el procedimiento según la invención puede tomar valores $\geq 92\%$ en moles, o $\geq 94\%$ en moles, o $\geq 96\%$ en moles, o $\geq 98\%$ en moles y frecuentemente incluso $\geq 99\%$ en moles. Por regla general, la selectividad de la formación de ácido acrílico, en este caso, tomará valores $\geq 92\%$ en moles, o bien $\geq 94\%$ en moles, frecuentemente $\geq 95\%$ en moles o $\geq 96\%$ en moles o bien $\geq 97\%$ en moles.

35 Como catalizadores para la carga a granel del catalizador en lecho fijo para la oxidación de acroleína catalizada en fase gaseosa, según la invención, entran en consideración todos aquellos cuya masa activa sea, al menos, un óxido multimetálico que contenga Mo y V. Los catalizadores de óxidos multimetálicos adecuados, de este tipo, pueden tomarse, por ejemplo, de las publicaciones US-A 3 775 474, US-A 3954855, US-A 3893951 y US-A 4339355. Además son adecuadas de una manera especial las masas de óxidos multimetálicos de las publicaciones EP-A 427508, DE-A 2909671, DE-C 3151805, DE-AS 2626887, DE-A 4302991, EP-A 700893, EP-A 714700 y DE-A 19736105 así como de la publicación DE-A 10046928.

40 En este contexto son adecuadas, también, las formas de realización ejemplificativas de la publicación EP-A 714700 así como de la publicación DE-A 19736105.

45 Un gran número de masas activas de óxidos multimetálicos, adecuadas para la carga a granel del catalizador en lecho fijo, por ejemplo las que han sido indicadas en la publicación DE-A 19815281, puede integrarse bajo la fórmula general IV



50 en la que las variables tienen el significado siguiente:

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

55 $X^2 = \text{Cu, Ni, Co, Fe, Mn y/o Zn,}$

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

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

60 $X^5 = \text{uno o varios metales alcalinotérreos,}$

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

$a = 1 \text{ hasta } 6,$

65 $b = 0,2 \text{ hasta } 4,$

$c = 0,5 \text{ hasta } 18,$

ES 2 286 626 T3

d = 0 hasta 40,

e = 0 hasta 2,

5 f = 0 hasta 4,

g = 0 hasta 40 y

10 n = un número que está determinado por la valencia y por la frecuencia de los elementos diferentes del oxígeno en IV.

Según la invención, las formas preferentes de realización dentro de los óxidos multimetálicos activos IV, son aquellas que quedan abarcadas por los siguientes significados de las variables de la fórmula general IV:

15 $X^1 = W, Nb, \text{ y/o } Cr,$

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

$X^3 = Sb,$

20 $X^4 = Na \text{ y/o } K,$

$X^5 = Ca, Sr \text{ y/o } Ba,$

25 $X^6 = Si, Al, \text{ y/o } Ti,$

a = 1,5 hasta 5,

b = 0,5 hasta 2,

30 c = 0,5 hasta 3,

d = 0 hasta 2,

35 e = 0 hasta 0,2,

f = 0 hasta 1 y

40 n = un número que está determinado por la valencia y por la frecuencia de los elementos diferentes de oxígeno en IV.

Sin embargo, los óxidos multimetálicos muy especialmente preferentes, según la invención, son aquellos de la fórmula general V



45

con

50 $Y^1 = W \text{ y/o } Nb,$

$Y^2 = Cu \text{ y/o } Ni,$

$Y^5 = Ca \text{ y/o } Sr,$

55 $Y^6 = Si \text{ y/o } Al,$

a' = 2 hasta 4,

b' = 1 hasta 1,5,

60 c' = 1 hasta 3,

f' = 0 hasta 0,5

65 g' = 0 hasta 8 y

n' = un número que está determinado por la valencia y por la frecuencia de los elementos diferentes de oxígeno en V.

ES 2 286 626 T3

Las masas de óxidos multimetálicos (IV), adecuadas según la invención, pueden obtenerse de manera en sí conocida, por ejemplo divulgada en la publicación DE-A 4335973 o en la publicación EP-A 714700.

En principio pueden fabricarse masas activas de óxidos multimetálicos adecuadas para los catalizadores de la carga a granel del catalizador en lecho sólido, especialmente aquellas de la fórmula general IV, de manera sencilla, formándose una mezcla seca de sus constituyentes elementales, de fuentes adecuadas, tan íntima como sea posible, preferentemente finamente dividida, constituida de acuerdo a su estequiometría y esta mezcla se calcina a temperaturas desde 350 hasta 600°C. La calcinación puede llevarse a cabo tanto bajo gas inerte así como también bajo una atmósfera oxidante tal como por ejemplo el aire (mezcla formada por gases inertes y por oxígeno) así como también bajo atmósfera reductora (por ejemplo mezcla formada por gases inertes y por gases reductores tales como H₂, NH₃, CO, metano y/o acroleína o los citados gases que actúan de por sí como reductores). La duración de la calcinación puede suponer desde algunos minutos hasta algunas horas y normalmente disminuye con la temperatura. Como fuentes para los constituyentes elementales de las masas activas de los óxidos multimetálicos IV entran en consideración aquellos compuestos que estén constituidos ya por óxidos y/o aquellos compuestos que puedan transformarse en óxidos mediante calentamiento, al menos en presencia de oxígeno.

La mezcla íntima de los compuestos de partida para la obtención de las masas de óxidos multimetálicos IV puede llevarse a cabo en forma seca o en forma húmeda. Si se lleva a cabo en forma seca, se emplearán los compuestos de partida convenientemente como polvo finamente dividido y se someterán a la calcinación tras la mezcla y, en caso dado, compactación. Sin embargo, la mezcla íntima se lleva a cabo, preferentemente, en forma húmeda.

Usualmente, se mezclan entre sí, en este caso, los compuestos de partida en forma de una solución y/o suspensión acuosa. Se obtendrán mezclas secas, especialmente íntimas, en el procedimiento descrito cuando se parta exclusivamente de la forma disuelta de las fuentes presentes de los constituyentes elementales. Como disolvente se empleará preferentemente el agua. A continuación se seca la masa acuosa obtenida, llevándose a cabo el proceso de secado preferentemente mediante secado por pulverización de la mezcla acuosa con temperaturas de salida de 100 hasta 150°C.

Las masas de óxidos multimetálicos, resultantes, especialmente aquellas de la fórmula general IV, se emplearán en la carga a granel del catalizador en lecho fijo, por regla general, no en forma de polvo, sino moldeadas con una geometría determinada del catalizador, pudiéndose llevar a cabo el moldeo antes o después de la calcinación subsiguiente. A modo de ejemplo pueden fabricarse catalizadores macizos a partir de la forma en polvo de las masas activas o sus masas precursoras, no calcinadas, mediante compactación para dar la geometría deseada del catalizador (por ejemplo mediante entabletado, extrusión o prensado en forma de barretas, pudiéndose añadir, en caso dado, agentes auxiliares tales como por ejemplo grafito o ácido esteárico como lubricante y/o agentes auxiliares para el desmoldeo y agentes reforzantes tales como microfibras de vidrio, asbesto, carburo de silicio o titanato de potasio. Las geometrías adecuadas de los catalizadores macizos son, por ejemplo, cilindros macizos o cilindros huecos con un diámetro externo y con una longitud desde 2 hasta 10 mm. En el caso de los cilindros huecos es conveniente un espesor de la pared desde 1 hasta 3 mm. Evidentemente el catalizador macizo puede presentar una geometría en forma de esfera, pudiendo tomar el diámetro de la esfera un valor desde 2 hasta 10 mm.

Evidentemente, el moldeo de la masa activa, pulverulenta, o de la masa precursora en forma de polvo, aún no calcinada, puede llevarse a cabo también mediante la aplicación sobre soportes inertes para catalizadores moldeados previamente. El recubrimiento de los cuerpos de soporte para la obtención de catalizadores en forma de corteza se llevará a cabo, por regla general, en un recipiente agitable adecuado, como se conoce por ejemplo por la publicación DE-A 2909671, la publicación EP-A 293859 o por la publicación EP-A 714700.

Convenientemente, se humedecerá la masa pulverulenta a ser aplicada superficialmente, para el recubrimiento de los cuerpos de soporte y se secará de nuevo tras la aplicación, por ejemplo mediante aire caliente. El espesor de capa de la masa pulverulenta aplicada superficialmente sobre los cuerpos de soporte se elegirá convenientemente en el intervalo desde 10 hasta 1.000 μm , preferentemente en el intervalo desde 50 hasta 500 μm y, de forma especialmente preferente, en el intervalo desde 150 hasta 250 μm .

Como materiales de soporte pueden emplearse, en este caso, óxidos de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de zirconio, carburo de silicio o silicatos tales como el silicato de magnesio o el silicato de aluminio, usuales, porosos o no porosos. Los cuerpos de soporte pueden estar moldeados de una manera homogénea o no homogénea, siendo preferentes los cuerpos de soporte moldeados de manera homogénea con una rugosidad superficial claramente establecida, por ejemplo esferas o cilindros huecos recubiertos con gravilla. Es adecuado el empleo de soportes sensiblemente no porosos, de superficie rugosa, en forma de esfera, constituidos por esteatita (por ejemplo esteatita C220 de la firma CeramTec), cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 8 mm, preferentemente entre 4 y 5 mm. Sin embargo es adecuado también el empleo de cilindros como cuerpos de soporte, cuya longitud esté comprendida entre 2 y 10 mm y cuyo diámetro externo esté comprendido entre 4 y 10 mm. En el caso de anillos como cuerpos de soporte, el espesor de la pared se encuentra además, preferentemente, entre 1 y 4 mm. Los cuerpos de soporte anulares a ser empleados de manera preferente tienen una longitud desde 2 hasta 6 mm, un diámetro externo desde 4 hasta 8 mm y un espesor de pared desde 1 hasta 2 mm. Ante todo son adecuados anillos con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como cuerpos de soporte. La finura de las masas de óxido, catalíticamente activas, a ser aplicadas sobre la superficie del cuerpo de soporte, se adaptará evidentemente al espesor deseado para la corteza (véase la publicación EP-A 714 700).

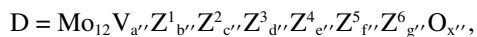
ES 2 286 626 T3

Las masas activas de óxidos multimetálicos a ser empleadas convenientemente para los catalizadores de la carga a granel del catalizador en lecho fijo son, además, masas de la fórmula general VI,

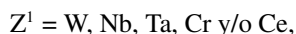


5

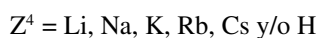
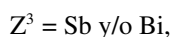
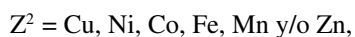
en la que las variables tienen el significado siguiente:



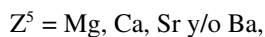
10



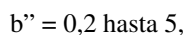
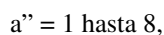
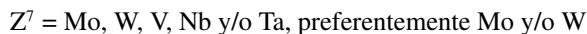
15



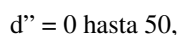
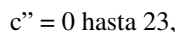
20



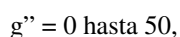
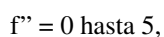
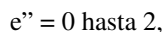
25



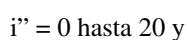
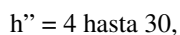
30



35



40



45

x'' , y'' = números que están determinados por la valencia y por la frecuencia de los elementos, diferentes de oxígeno, en VI y

p , q = números diferentes de cero, cuya relación p/q está comprendida entre 160:1 hasta 1:1,

50

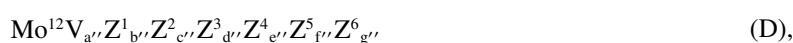
y que pueden obtenerse mediante la formación previa, separada, de una masa de óxidos multimetálicos E



55

en forma finamente dividida (masa de partida 1) y a continuación se incorpora la masa de partida 1, sólida, formada de antemano, en una solución acuosa, en una suspensión acuosa o en una mezcla seca, finamente dividida, de fuentes de los elementos Mo, V, Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 , Z^6 , que contiene los elementos anteriormente citados en la estequiometría D

60



65

(masa de partida 2), en la relación cuantitativa deseada $p:q$, se seca la mezcla acuosa resultante en caso dado y la masa precursora seca proporcionada de este modo, se calcina antes o después de su secado para dar la geometría deseada del catalizador, a temperaturas desde 250 hasta 600°C.

Son preferentes las masas de óxidos multimetálicos VI, en las cuales se lleva a cabo la incorporación de la masa de partida 1 sólida, formada precedentemente, en una masa de partida 2, acuosa, a una temperatura < 70°C. Una

ES 2 286 626 T3

descripción detallada de la obtención de las masas de óxidos multimetálicos de catalizadores VI está contenida por ejemplo en la publicación EP-A 668104, en la publicación DE-A 19736105, en la publicación DE-A 10046928, en la publicación DE-A 19740493 y en la publicación DE-A 19528646.

5 En lo que se refiere al moldeo, es válido con relación a las masas de los óxidos multimetálicos de los catalizadores VI lo que se ha indicado en el caso de las masas de los óxidos multimetálicos de los catalizadores IV.

Además, son adecuadas como masas de óxidos multimetálicos adecuadas para los catalizadores de la carga a granel del catalizador en lecho fijo las de la publicación DE-A 19815281, especialmente todas las formas de realización
10 ejemplificativas de esta publicación. En lo que se refiere al moldeo es válido lo indicado precedentemente.

Los catalizadores especialmente adecuados para la carga a granel del catalizador en lecho fijo, del procedimiento según la invención, son los catalizadores con corteza S1 (estequiometría: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$) y S7 (estequiometría: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_n$) de la publicación DE-A 4442346 con una proporción en masa activa del 27% en peso y con un espesor de la corteza de 230 pm, el catalizador con corteza procedente del ejemplo de obtención 5 de la
15 publicación DE-A 10046928 (estequiometría: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$) con una proporción en masa activa del 20% en peso, los catalizadores de cáscara según los ejemplos 1 a 5 de la publicación DE-A 19815281, sin embargo aplicados superficialmente, igual que los catalizadores de cáscara, precedentemente citados, para la segunda etapa de la reacción, sobre anillos de soporte con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno)
20 con una proporción en masa activa del 20% en peso (referido al conjunto de la masa del catalizador con corteza), así como un catalizador con corteza con una masa activa bifásica con la estequiometría ($\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$) ($\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$)_{1,6}, y preparado según la publicación DE-A 19736105 y con una proporción en masa activa del 20% en peso aplicada superficialmente sobre los soportes precedentes indicados con unas dimensiones de 7 mm x 3 mm x 4 mm.

25 Los catalizadores precedentes, recomendables para las etapas de la reacción según la invención son adecuados, también, para las etapas de la reacción según la invención cuando se mantengan constantes todas las condiciones y, únicamente, se modifique la geometría del soporte con unas dimensiones de 5 mm x 3 mm x 1,5 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno). Además los citados óxidos multimetálicos pueden emplearse también en forma de anillos macizos catalíticos, correspondientes, en las etapas de reacción según la invención.

30 Lo esencial, según la invención, consiste en que la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida por, al menos, dos zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo dispuestas en serie en el espacio, siendo esencialmente constante la actividad específica, con respecto al volumen, dentro de una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y aumentando bruscamente en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción En la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo.
35

La actividad específica, con respecto al volumen, (es decir normalizada con respecto a la unidad del volumen correspondiente de la carga a granel) de una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo puede ajustarse ahora de una manera sensiblemente constante a lo largo de la zona de la carga a granel del catalizador del lecho fijo partiéndose de una cantidad de base unitaria del cuerpo moldeado del catalizador fabricado (su carga a granel corresponde a la actividad específica, con respecto al volumen, máxima alcanzable) y ésta se diluye de manera homogénea, en la correspondiente zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, con cuerpos moldeados que se comportan de manera sensiblemente inerte con relación a la oxidación parcial en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea (cuerpos
45 moldeados diluyentes). Cuanto mayor sea la proporción elegida de los cuerpos moldeados diluyentes, tanto menor será la masa activa o bien la actividad del catalizador contenida en un volumen determinado de la carga a granel. Como materiales para tales cuerpos moldeados diluyentes, inertes, entran en consideración, en principio, todos aquellos que sean adecuados también como material de soporte para los catalizadores de corteza, adecuados según la invención.

50 Como tales materiales entran en consideración, por ejemplo, los óxidos de aluminio, el dióxido de silicio, el dióxido de torio, el dióxido de zirconio, el carburo de silicio, los silicatos de magnesio o de aluminio porosos o no porosos o la esteatita ya citada (por ejemplo esteatita C-220 de la firma CeramTec).

La geometría de tales cuerpos moldeados diluyentes, inertes, puede ser arbitraria en principio. Es decir que pueden ser, por ejemplo, esferas, polígonos, cilindros macizos o incluso anillos. Según la invención se elegirán como cuerpos
55 moldeados diluyentes, inertes, aquellos cuya geometría corresponda a la de los cuerpos moldeados catalíticos que deben diluirse con los mismos.

Según la invención, es conveniente que no se modifique la composición química de las masas activas empleadas a lo largo del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo. Es decir que la masa activa, empleada para un cuerpo moldeado de dilución, individual, podrá ser, ciertamente, una mezcla formada por diversos óxidos multimetálicos, que contengan los elementos Mo y V, sin embargo deberá emplearse la misma mezcla para todos los cuerpos moldeados catalíticos de la carga a granel del catalizador en lecho fijo.
60

Una actividad específica, con respecto al volumen, creciente por zonas en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción a lo largo de la carga a granel del catalizador en lecho fijo podrá establecerse para el procedimiento según la invención de manera sencilla, por ejemplo comenzándose la carga a granel en una primera zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con una elevada proporción en cuerpos moldeados diluyentes, inertes, con relación
65

ES 2 286 626 T3

a una especie de cuerpos moldeados catalíticos y a continuación se disminuye por zonas esta proporción de cuerpos moldeados diluyentes en el sentido del flujo.

5 Sin embargo, es posible también un aumento por zonas de la actividad específica, con respecto al volumen, por ejemplo aumentándose por zonas el espesor de la capa de masa activa aplicada superficialmente sobre el soporte, con una geometría y con un tipo de masa activa constantes de un cuerpo moldeado del catalizador con corteza o aumentándose por zonas la proporción en cuerpos moldeados catalíticos con aumento de la proporción en peso de masa activa en una mezcla formada por catalizadores con corteza con geometría constante pero con una proporción variable en peso de la masa activa. Alternativamente puede diluirse también la propia masa activa, incorporándose materiales que actúan como diluyentes inertes, tal como el dióxido de silicio altamente calcinado en el momento de la fabricación de las masas activas, por ejemplo en la mezcla seca, a ser calcinada, constituida por los compuestos de partida. Las diferentes composiciones en material de acción diluyente conducen automáticamente a actividades diferentes. Tanto mayor sea la cantidad añadida de material de acción diluyente, tanto menor será la actividad resultante. Puede conseguirse un efecto análogo, por ejemplo también modificándose de manera correspondiente la proporción de la mezcla en el caso de las mezclas constituidas por catalizadores macizos y por catalizadores de corteza (con masa activa idéntica). Además puede conseguirse una variación de la actividad específica, con respecto al volumen, mediante el empleo de geometrías del catalizador con pesos a granel diferentes (por ejemplo en el caso de los catalizadores macizos con una composición idéntica de las masas activas de las geometrías diferentes). Evidentemente pueden emplearse también en combinación las variantes descritas.

20 Naturalmente pueden emplearse para la carga a granel del catalizador en lecho fijo también mezclas constituidas por catalizadores con una composición química diferente de las masas activas y con una actividad diferente como consecuencia de esta composición diferente. Estas mezclas pueden modificarse a su vez por zonas en cuanto a su composición y/o pueden diluirse con cantidades variables de cuerpos moldeados diluyentes, inertes.

25 Aguas arriba y/o aguas abajo de la carga a granel del catalizador en lecho fijo pueden encontrarse cargas a granel constituidas exclusivamente por material inerte (por ejemplo únicamente por cuerpos moldeados diluyentes) (éstas no se considerarán en esta descripción conceptualmente como carga a granel del catalizador en lecho fijo puesto que no contienen cuerpos moldeados, que presenten masas activas de óxidos multimetálicos). En este caso los cuerpos moldeados diluyentes, empleados para la carga a granel inerte, pueden presentar la misma geometría que los cuerpos moldeados catalíticos empleados en la carga a granel del catalizador en lecho fijo. La geometría de los cuerpos moldeados diluyentes, empleados para la carga a granel inerte puede ser diferente también de la geometría anteriormente citada de los cuerpos moldeados catalíticos (por ejemplo forma esférica en lugar de forma anular).

30 Frecuentemente, los cuerpos moldeados, empleados para tales cargas a granel inertes, presentan una geometría anular con unas dimensiones de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) o una geometría en forma de esfera con un diámetro $d = 4 - 5$ mm. Las zonas de temperatura A y B pueden extenderse también hasta las cargas a granel inertes en el procedimiento según la invención. Ventajosamente, según la invención, tanto la zona de temperatura A como también la zona de temperatura B no abarcan, respectivamente, más de tres zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo (según la invención es obligatorio que al menos quede abarcada por ambas zonas de temperatura una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo).

35 De manera especialmente ventajosa, según la invención, el conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo no abarca más que cinco, convenientemente no más que cuatro o bien tres zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo.

40 En la transición desde una zona de la carga a granel del catalizado en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo (en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción) debería disminuir la masa activa (en el caso de masas activas unitarias a lo largo del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo) específica, con respecto al volumen, (es decir el peso de la masa de óxidos multimetálicos contenido en la unidad de volumen de la carga a granel) convenientemente, según la invención, al menos en un 5% en peso, preferentemente en al menos un 10% en peso (esto es válido especialmente también en el caso de los cuerpos moldeados catalíticos unitarios a lo largo del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo). Por regla general este aumento no será mayor que el 50% en peso en el procedimiento según la invención, en la mayoría de los casos no será mayor que el 40% en peso. Además la diferencia ente la masa activa, específica con respecto al volumen, de aquellas zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica con respecto al volumen, mínima, y la de las zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica respecto al volumen, máxima, en el caso de masas activas unitarias a lo largo del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, según la invención, ventajosamente en una proporción no mayor que el 50% en peso, preferentemente no mayor que 40% en peso y, de forma especialmente preferente, no mayor que el 30% en peso.

45 Frecuentemente, la carga a granel del catalizador en lecho fijo estará constituida únicamente por dos zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo en el procedimiento según la invención.

65 Según la invención, no está diluida la última zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, según la invención, en el sentido de flujo de la mezcla de la reacción. Es decir, que está constituida preferentemente, de manera exclusiva, por cuerpos moldeados catalíticos. En caso necesario podrá estar constituida también por una carga a granel formada por cuerpos moldeados catalíticos, cuya actividad específica, con respecto al volumen, se haya reducido por

ES 2 286 626 T3

ejemplo en un 10%, por ejemplo mediante dilución con material inerte. Cuando la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida únicamente por dos zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, será ventajoso por regla general, según la invención (como ocurre de manera completamente general en el procedimiento según la invención), que las zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, con respecto al volumen, máxima, penetren hasta la zona de temperatura A (especialmente cuando en la zona de temperatura A y en la zona de temperatura B se verifique la termostatación por medio de un caloportador en desplazamiento, que fluya respectivamente a contracorriente con respecto a la mezcla gaseosa de la reacción).

Cuando la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida únicamente por tres zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo, será ventajoso igualmente por regla general, según la invención, que las zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, con respecto al volumen, máxima penetren hasta la zona de temperatura A (especialmente cuando se lleve a cabo en la zona de temperatura A y en la zona de temperatura B la termostatación por medio de un caloportador en desplazamiento, que fluya respectivamente a contracorriente con respecto a la mezcla gaseosa de la reacción).

Cuando la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida por cuatro zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo, será ventajoso, por regla general, según la invención, que las zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, con respecto al volumen, máxima en segundo grado, penetren tanto en la zona de temperatura A como también en la zona de temperatura B (especialmente cuando se lleve a cabo en la zona de temperatura A y en la zona de temperatura B la termostatación por medio de un caloportador en desplazamiento, que fluya respectivamente a contracorriente con respecto a la mezcla gaseosa de la reacción).

Cuando la mezcla gaseosa de la reacción y los caloportadores fluyan en corrientes paralelas en las zonas de temperatura A y B podrá ser ventajoso, según la invención, que la zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, con respecto al volumen, máxima, no penetre en la zona de temperatura A sino que tenga su comienzo por detrás de la transición desde la zona de temperatura A hasta la zona de temperatura B.

La actividad específica, con respeto al volumen, entre dos zonas de la carga a granel del catalizador en lecho fijo puede diferenciarse experimentalmente de manera sencilla de tal modo, que se conduzca la mezcla gaseosa inicial de la reacción, que contenga la misma acroleína, bajo condiciones marco idénticas (preferentemente las condiciones del procedimiento considerado) a través de cargas a granel del catalizador en lecho fijo con la misma longitud pero con una composición respectivamente correspondiente a la zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo. La cantidad máxima convertida de acroleína indica la actividad específica, con respecto al volumen, máxima.

Cuando la longitud total de la carga a granel del catalizador en lecho fijo sea L , será ventajoso, según la invención, que no tenga lugar una transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo en el intervalo $X \pm L \cdot \frac{4}{100}$ o bien en el intervalo $X \pm L \cdot \frac{3}{100}$ o bien en el intervalo $X \pm L \cdot \frac{2}{100}$, siendo X el lugar en el que se encuentra la carga a granel del catalizador en lecho fijo, en el que se verifica la transición desde la zona de temperatura A hasta la zona de temperatura B.

Según la invención, es preferente, en el procedimiento según la invención, estructurar la carga a granel del catalizador en lecho fijo en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción de la manera siguiente.

En primer lugar, sobre una longitud desde un 10 hasta un 60%, preferentemente desde un 10 hasta un 50%, de forma especialmente preferente desde un 20 hasta un 40% y, de forma muy especialmente preferente, desde un 25 hasta un 35% (es decir, por ejemplo, a través de una longitud de 0,70 hasta 1,50 m, preferentemente desde 0,90 hasta 1,20 m), respectivamente de la longitud total de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, una mezcla homogénea o dos mezclas homogéneas sucesivas (con dilución decreciente) constituidas por cuerpos moldeados catalíticos y por cuerpos moldeados diluyentes (presentando ambos, preferentemente, de manera esencial la misma geometría), dimensionándose la proporción de los cuerpos moldeados diluyentes de tal manera, que la masa activa específica con respecto al volumen, con relación a una carga a granel constituida únicamente por los cuerpos moldeados catalíticos, este reducida en un 10 hasta un 50% en peso, preferentemente en un 20 hasta un 45% en peso y, de forma especialmente preferente, en un 25 hasta un 35% en peso. Después de esta primera o bien de estas dos primeras zonas se encuentra, según la invención, ventajosamente hasta el final de la longitud de la carga a granel del catalizador en lecho fijo (es decir, por ejemplo, sobre una longitud desde 2,00 hasta 3,00 m, preferentemente desde 2,50 hasta 3,00 m) o bien una carga a granel diluida sólo en una ligera cuantía (como en la primera zona o en las dos primeras zonas) de los cuerpos conformados catalíticos o, de una manera muy especialmente preferente, una sola carga a granel de los mismos cuerpos conformados catalíticos que han sido empleados también en la primera zona.

Lo dicho precedentemente es válido, especialmente, cuando se utilicen en la carga a granel del catalizador en lecho fijo como cuerpos moldeados catalíticos anillos catalíticos con corteza o esferas catalíticas con corteza (especialmente aquellos que han sido citados preferentemente en esta etapa). Ventajosamente presentan, en el ámbito de la estructuración anteriormente citada, tanto los cuerpos moldeados catalíticos o bien sus anillos de soporte así como también los cuerpos moldeados diluyentes, en el procedimiento según la invención, básicamente la geometría anular con unas dimensiones de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno).

ES 2 286 626 T3

Lo indicado anteriormente es válido también cuando se utilicen cuerpos moldeados de catalizadores con corteza en lugar de cuerpos moldeados diluyentes inertes, cuya proporción en masa activa sea menor en 2 hasta 15 puntos en % en peso que la proporción en masa activa de los cuerpos moldeados de catalizador con costra al final de la carga a granel del catalizador en lecho fijo.

Por regla general, la carga a granel del catalizador en lecho fijo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción es iniciada por una carga a granel, constituida por material inerte puro, cuya longitud, referida a la longitud de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, sea convenientemente desde un 5 hasta un 20% de la misma. Normalmente se utilizará para la termostatación de la mezcla gaseosa de la reacción.

Ventajosamente, según la invención, en las cargas a granel anteriormente citadas, la zona de temperatura A (que se extiende según la invención ventajosamente también sobre la carga a granel previa del material inerte) se extiende ahora, además, en un 5 hasta un 20% en peso, frecuentemente en un 5 hasta un 15% de la longitud de la última zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo (la que tiene mayor actividad específica con respecto al volumen) en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción.

De forma conveniente, desde el punto de vista de la aplicación industrial, se lleva a cabo la realización de la etapa de la reacción del procedimiento según la invención en un reactor de haces tubulares con dos zonas, como el que se ha descrito por ejemplo en las publicaciones DE-A 19910508, 19948523, 19910506 y 19948241. Una variante preferente de un reactor de haces tubulares con dos zonas, empleable según la invención, está divulgada en la publicación DE-C 2830765. No obstante son adecuados también los reactores de haces tubulares con dos zonas divulgados en la publicación DE-C 2513405, en la publicación US-A 3147084, en la publicación DE-A 2201528, en la publicación EP-A 383224 y en la publicación DE-A 2903218 para una realización de la etapa de la reacción del procedimiento según la invención.

Es decir que, en el caso más sencillo, la carga a granel del catalizador en lecho fijo, a ser empleada según la invención, se encuentra (eventualmente con las cargas inertes dispuestas aguas arriba y/o dispuestas aguas abajo) en los tubos metálicos de un reactor de haces tubulares y alrededor de los tubos metálicos se conducen dos medios para la termostatación sensiblemente separados entre sí en el espacio, por regla general constituidos por fusiones salinas. La sección del tubo, a través de la cual se extiende el correspondiente baño salino, representa, según la invención, una zona de temperatura.

Es decir que, de manera sencilla fluye, por ejemplo, un baño salino A, alrededor de aquellas secciones de los tubos (la zona de temperatura A), en las que se verifique la conversión por oxidación de la acroleína (en el caso de un solo paso) hasta alcanzar un valor de conversión en el intervalo desde un 45 hasta un 85% en moles (preferentemente desde un 50 hasta un 85% en moles, de forma especialmente preferente desde un 60 hasta un 85% en moles) y un baño salino B fluye alrededor de la sección de los tubos (la zona de temperatura B), en la que se verifique la conversión por oxidación final de la acroleína (en el caso de un solo paso) hasta alcanzar un valor de conversión de, al menos, el 90% en moles (en caso necesario pueden encontrarse otras zonas de temperatura a continuación de las zonas de temperatura A, B, a ser empleadas según la invención, que se mantendrán a temperaturas individuales).

Desde el punto de vista de la aplicación industrial, la etapa de reacción del procedimiento según la invención no contiene otras zonas de temperatura. Es decir, que el baño de sal B circula convenientemente alrededor de la sección de los tubos, en la que se verifica la conversión final por oxidación de la acroleína (en el caso de un solo paso) hasta un valor de la conversión $\geq 92\%$ en moles, o $\geq 94\%$ en moles o $\geq 96\%$ en moles o $\geq 98\%$ en moles y frecuentemente incluso $\geq 99\%$ en moles o por encima de este valor.

Usualmente, el inicio de la zona de temperatura B se encuentra por detrás del máximo punto caliente de la zona de temperatura A.

Los dos baños de sal A, B pueden conducirse, según la invención, con relación al sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción, que fluye a través de los tubos de reacción, en corriente paralela o a contracorriente a través del recinto que circunda a los tubos de reacción. Evidentemente puede emplearse, según la invención, también en la zona de temperatura A un flujo en corriente paralela y en la zona de temperatura B un flujo a contracorriente (o a la inversa).

Evidentemente, podrá superponerse en todas las realizaciones anteriormente citadas dentro de cada una de las zonas de temperatura un flujo transversal con relación al flujo en paralelo de la fusión salina, que se verifica con relación a los tubos de reacción de tal manera, que las zonas de temperatura individuales corresponden a un reactor de haces tubulares como el que se ha descrito en la publicación EP-A 700714 o en la publicación EP-A 700893 y, en conjunto, resulta en sección longitudinal a través del haz de tubos de contacto un transcurso del flujo en forma de meandros del agente intercambiador de calor.

Usualmente, los tubos de contacto en los reactores de haces tubulares con dos zonas, precedentemente citados, para la etapa de reacción según la invención están constituidos por acero ferrítico y presentan, de manera típica, un espesor de pared desde 1 hasta 3 mm. Su diámetro interno toma valores, por regla general, desde 20 hasta 30 mm, frecuentemente desde 21 hasta 26 mm. Su longitud toma valores, convenientemente desde 3 hasta 4, preferentemente de 3,5 m. La carga a granel del catalizador en lecho fijo cubre, en cada zona de temperatura, al me-

ES 2 286 626 T3

nos el 60%, o bien al menos el 75%, o al menos el 90% de la longitud de la zona. La longitud restante, remanente en caso dado, está cubierta en caso dado por una carga a granel inerte. Convenientemente, desde el punto de vista de la aplicación industrial, el número de tubos de contacto, alojado en el recipiente de haces tubulares es, al menos, de 5.000, preferentemente de, al menos, 10.000. Frecuentemente el número de los tubos de contacto alojados en el recipiente de reacción está comprendido entre 15.000 y 30.000. Los reactores de haces tubulares con un número de tubos de contacto por encima de 40.000 constituyen más bien la excepción. Normalmente los tubos de contacto están dispuestos de manera homogéneamente distribuida dentro del recipiente (preferentemente 6 tubos contiguos equidistantes por tubo de contacto), eligiéndose la distribución convenientemente de tal manera que la distancia entre los ejes centrales internos de los tubos de contacto más próximos entre sí (la denominada distribución de los tubos de contacto) esté comprendida entre 35 y 45 mm (véase la publicación EP-B 468290).

Como agentes intercambiadores de calor son adecuados, especialmente, medios fluidos para la termostatación. Es especialmente favorable el empleo de fusiones salinas tales como el nitrato de potasio, el nitrito de potasio, el nitrito de sodio y/o el nitrato de sodio, o de metales de bajo punto de fusión tales como el sodio, el mercurio así como aleaciones de diversos metales.

Por regla general, en todas las realizaciones, precedentemente citadas de la conducción del flujo en los reactores de haces tubulares con dos zonas de la etapa de reacción según la invención, se elegirá la velocidad de flujo dentro de los dos circuitos cerrados, necesarios, de agente intercambiador de calor de tal manera, que la temperatura del agente intercambiador de calor aumente desde el punto de entrada en la zona de temperatura hasta el punto de salida de la zona de reacción en una cuantía de 0 hasta 15°C. Es decir que el ΔT , anteriormente citado, puede tomar valores, según la invención, desde 1 hasta 10°C, o desde 2 hasta 8°C o desde 3 hasta 6°C.

La temperatura de entrada del agente intercambiador de calor en la zona de temperatura A se encuentra, según la invención, normalmente en el intervalo desde 230 hasta 320°C, preferentemente en el intervalo desde 250 hasta 300°C y, de forma especialmente preferente, en el intervalo desde 260 hasta 280°C. Con una velocidad espacial de la acroleína $\geq 70 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y $< 150 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, la temperatura de entrada del medio intercambiador de calor en la zona de reacción B, se encontrará normalmente, según la invención, también en el intervalo de 230 hasta 320°C o bien a 280°C, sin embargo se encontrará normalmente, de manera simultánea según la invención, convenientemente en valores $\geq 0^\circ\text{C}$ hasta $\leq 20^\circ\text{C}$ o $\leq 10^\circ\text{C}$, o bien $\geq 0^\circ\text{C}$ y $\leq 5^\circ\text{C}$, o frecuentemente $\geq 0^\circ\text{C}$ y $\leq 3^\circ\text{C}$ por debajo de la temperatura de entrada del agente intercambiador de calor, que penetra en la zona de reacción A. Con una velocidad espacial de la acroleína a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, con valores $\geq 150 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ y (por regla general) con valores $\leq 300 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$ (o bien $600 \text{ NI/l} \cdot \text{h}$) se encontrará la temperatura de entrada del agente intercambiador de calor en la zona de temperatura B, según la invención, también en el intervalo desde 230 hasta 320°C, sin embargo normalmente, de manera simultánea, se encontrará según la invención, convenientemente, a valores $> 0^\circ\text{C}$ y $\leq 40^\circ\text{C}$, o $\geq 5^\circ\text{C}$ y $\leq 35^\circ\text{C}$ o bien $\leq 30^\circ\text{C}$, o $\geq 10^\circ\text{C}$ y $\leq 25^\circ\text{C}$ o bien $\leq 20^\circ\text{C}$, o 15°C por encima de la temperatura de entrada del agente intercambiador de calor, que penetra en la zona de temperatura A.

En este punto debe indicarse nuevamente que, para una realización de la etapa de reacción según la invención del procedimiento según la invención, puede emplearse, especialmente también, el tipo de reactor de haces tubulares con dos zonas descrito en la publicación DE-AS 2201528, que contempla la posibilidad de desviar una cantidad parcial del agente intercambiador de calor, más caliente, de la zona de reacción B hasta la zona de reacción A para provocar, en caso dado, un calentamiento de una mezcla gaseosa inicial de la reacción, fría, o de un gas en circuito cerrado, frío. Además podrá configurarse la característica del haz tubular dentro de una zona individual de temperatura como se ha descrito en la publicación EP-A 382 098.

Normalmente, se empleará acroleína en el procedimiento según la invención, que haya sido obtenida mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de propeno. Por regla general se emplearán los gases de reacción de esta oxidación del propeno, que contienen acroleína, sin purificación intermedia, con lo cual la mezcla gaseosa inicial de la reacción, según la invención, puede contener también pequeñas cantidades de, por ejemplo, propeno no convertido y de productos secundarios de la oxidación del propeno. Naturalmente debe añadirse en este caso a la mezcla de productos de la oxidación del propeno el oxígeno necesario para la oxidación de la acroleína.

Ventajosamente, se llevará a cabo una oxidación de propeno para dar acroleína, catalizada en fase gaseosa, que se verifica como paso previo al procedimiento según la invención, de manera análoga a la del procedimiento según la invención.

Es decir que, para la realización del procedimiento según la invención pueden conectarse en serie dos reactores de haces tubulares con dos zonas o pueden combinarse en un reactor de haces tubulares con cuatro zonas, como se ha descrito por ejemplo en la publicación WO 01/36364, llevándose a cabo en la primera parte con dos zonas la oxidación del propeno y en la segunda parte con dos zonas la oxidación de la acroleína según la invención.

Normalmente se encuentra, en el segundo caso, una carga a granel inerte entre las cargas a granel del catalizador en lecho fijo para ambas etapas de reacción. Desde luego puede desistirse también a una carga a granel intermedia de este tipo.

ES 2 286 626 T3

Naturalmente, la etapa de oxidación del propeno puede ser también un reactor de haces tubulares de una zona independiente o combinada, de manera correspondiente, con la etapa subsiguiente para la oxidación de la acroleína.

5 La longitud de los tubos de reacción corresponde, en el caso de la combinación, frecuentemente a la suma de las longitudes de los reactores de haces tubulares no combinados.

10 La proporción de propeno en la mezcla gaseosa inicial de la reacción para la etapa de reacción, que se verifica como paso previo al procedimiento según la invención, puede encontrarse en este caso, por ejemplo entre valores comprendidos entre un 4 y un 15% en volumen, frecuentemente entre un 5 y un 12% en volumen o bien entre un 5 y un 8% en volumen (respectivamente referido al volumen total).

15 Frecuentemente, se llevará a cabo el procedimiento, que se verifica como paso previo al procedimiento según la invención, con una relación en volumen entre propeno : oxígeno : gases indiferentes (con inclusión de vapor de agua) en la mezcla gaseosa inicial de la reacción de 1 : (1,0 hasta 3,0) : (5 hasta 25), preferentemente 1 : (1,4 hasta 2,3) : (10 hasta 15). Por regla general el gas indiferente (inerte) está constituido al menos en un 20% de su volumen por oxígeno molecular. No obstante puede estar constituido también por oxígeno molecular en una proporción $\geq 30\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 40\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 50\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 60\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 70\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 80\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 90\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 95\%$ en volumen (en general los gases inertes de dilución en esta etapa deben ser aquellos que se transformen en el caso de un solo paso a través de la correspondiente etapa de reacción, en una proporción menor que el 5%, preferentemente menor que el 2%; siendo éstos, además del oxígeno molecular, por ejemplo gases tales como el propano, el etano, el metano, el pentano, el butano, el CO₂, el CO, el vapor de agua y/o los gases nobles). Naturalmente el gas inerte de dilución puede estar constituido en el procedimiento, que se verifica como paso previo al procedimiento según la invención, también por propano en una proporción de hasta un 50% en moles inclusive, o bien en una proporción de hasta un 75% en moles inclusive y por encima de este valor. Del mismo modo, también puede ser parte integrante del gas, para la dilución, el gas en circuito cerrado, como el que queda remanente tras la separación del ácido acrílico a partir de la mezcla gaseosa del producto del procedimiento según la invención.

30 Como catalizadores para una oxidación del propeno catalizada en fase gaseosa, de este tipo, entran en consideración, especialmente, aquellos que han sido descritos en la publicación EP - A 15565, en la publicación EP - A 575897, en la publicación DE - A 19746210 y en la publicación DE - A 19855913.

35 El gas inerte, a ser empleado simultáneamente en el procedimiento según la invención, puede estar constituido en una proporción $\geq 20\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 30\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 40\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 50\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 60\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 70\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 80\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 90\%$ en volumen, o en una proporción $\geq 95\%$ en volumen por oxígeno molecular.

40 De manera conveniente, el gas inerte de dilución estará constituido en el procedimiento según la invención en una proporción comprendida entre un 5 y un 20% en peso por H₂O y en una proporción desde un 70 hasta un 90% en volumen de N₂.

45 Con una velocidad espacial de la acroleína por encima de 250 NI/l · h, se aconseja el empleo simultáneo, en el procedimiento según la invención, de gases inertes de dilución (los gases inertes de dilución deben ser, en general, aquellos que se transformen, en el caso de una sola pasada, en una proporción menor que el 5%, preferentemente menor que el 2%) tales como el propano, el etano, el metano, el butano, el pentano, el CO₂, el CO, el vapor de agua y/o los gases nobles. Evidentemente podrán emplearse simultáneamente estos gases también ya con cargas menores. También es posible el empleo de un gas inerte constituido únicamente por uno o por varios de los gases precedentemente citados.

55 En el procedimiento según la invención, el valor de la velocidad espacial de la acroleína no sobrepasará, normalmente, el valor de 600 NI/l · h.

Como fuentes del oxígeno molecular, necesario en el ámbito del procedimiento según la invención, entran en consideración tanto el aire así como, también, el aire enriquecido con oxígeno molecular (por ejemplo $\geq 90\%$ en volumen de O₂, $\leq 10\%$ en volumen de N₂).

60 La proporción de la acroleína en la mezcla gaseosa inicial de la reacción para el procedimiento según la invención puede encontrarse, por ejemplo, en valores comprendidos entre un 3 y un 15% en volumen, frecuentemente comprendidos entre un 4 y un 10% en volumen o bien entre un 5 y un 8% en volumen (referido respectivamente al volumen total).

65 Frecuentemente, se llevará a cabo el procedimiento según la invención con una relación en volumen de acroleína : oxígeno : vapor de agua : gas inerte, presentes en la mezcla gaseosa inicial de la reacción, (NI) de 1 : (1 hasta 3) : (0 hasta 20) : (3 hasta 30), preferentemente de 1 : (1 hasta 3) : (0,5 hasta 10) : (7 hasta 10).

ES 2 286 626 T3

Evidentemente, podrá llevarse a cabo el procedimiento según la invención también con una relación en volumen de acroleína : vapor de agua : otros, presentes en la mezcla gaseosa inicial de la reacción (NI) de 1 : (0,9 hasta 1,3) : (2,5 hasta 3,5) : (10 hasta 12).

5 En este punto debe indicarse de nuevo, que son convenientes también las masas de óxidos multimetálicos de la publicación DE-A 10261186 como masas activas para la carga a granel del catalizador en lecho fijo del procedimiento según la invención.

10 Las configuraciones convenientes, según la invención, de un reactor de haces tubulares con dos zonas para una etapa para la oxidación parcial del propeno, realizada como paso previo al procedimiento según la invención, pueden estar constituidas de la manera siguiente (la configuración detallada de la construcción puede llevarse a cabo como se ha recomendado en las solicitudes de los modelos de utilidad 202 19 277.6, 2002 19 278.4 y 202 19 279.2 o bien en las solicitudes PCT PCT/EP02/14187, PCT/EP02/14188 o PCT/EP02/14189):

15 *Tubos de contacto*

20	Material de los tubos de contacto:	Acero ferrítico;
	Dimensiones de los tubos de contacto:	por ejemplo longitud 3.500 mm;
25		por ejemplo diámetro externo 30 mm,
		por ejemplo espesor de pared 2 mm;

30 Número de tubos de contacto en el haz tubular: por ejemplo 30.000, o 28.000, o 32.000, o 34.000; además hasta 10 tubos térmicos (como se han descrito en la publicación EP-A 873 783 y en la publicación EP-A 12 70 065), que están cargados como los tubos de contacto (en forma de caracol girando desde el punto más externo hacia el interior) por ejemplo con la misma longitud y el mismo espesor de pared, pero con un diámetro externo de, por ejemplo, 33,4 mm y con una vaina térmica centrada de, por ejemplo, 8 mm de diámetro externo y, por ejemplo, 1 mm de espesor de pared;

40 *Reactor (material como el de los tubos de contacto)*

Recipiente en forma de cilindro con un diámetro interno de 6.000 - 8.000 mm;

45 caperuza de reactor chapeada con acero inoxidable del tipo 1,4541; espesor del chapeado: algunos mm;

haz tubular dispuesto en forma de anillo, por ejemplo con una cavidad central libre;

diámetro de la cavidad central libre: por ejemplo 1.000 - 2.500 mm (por ejemplo 1.200 mm, o 1.400 mm, o 1.600 mm, o 1.800 mm, o 2.000 mm, o 2.200 mm, o 2.400 mm);

50 distribución de los tubos de contacto normalmente homogénea en el haz tubular (6 tubos contiguos equidistantes por tubo de contacto), distribución en triángulo equilátero, distribución de los tubos de contacto (distancia entre los ejes internos centrales de los tubos de contacto más próximos entre sí): 35 - 45 mm, por ejemplo 36 mm, o 38 mm, o 40 mm, o 42 mm, o 44 mm;

55 los tubos de contacto están fijados por sus extremos, de manera estanca, en platos de tubos de contacto (plato superior y plato inferior por ejemplo con un espesor de 100 - 200 mm) y desembocan en el extremo superior en una caperuza unida con el recipiente, que presenta una entrada para la mezcla inicial gaseosa de la reacción; una chapa separadora, que se encuentra, por ejemplo, a la mitad de la longitud del tubo de contacto, con un espesor de 20 - 100 mm, subdivide el recinto del reactor de manera simétrica en dos zonas de temperatura A' (zona superior) y B' (zona inferior); estando subdividida cada zona de temperatura por medio de un disco desviador en 2 secciones longitudinales equidistantes;

60 el disco desviador presenta preferentemente una geometría anular; los tubos de contacto están fijados de manera estanca, ventajosamente, sobre la chapa separadora; éstos no están fijados de manera estanca sobre los discos desviadores de tal manera, que la velocidad de flujo transversal de la fusión salina sea lo más constante posible dentro de una zona;

ES 2 286 626 T3

cada zona está alimentada, por medio de una bomba de sal, con fusión salina a modo de caloportador; el aporte de la fusión salina se encuentra, por ejemplo, por debajo del disco desviador y la retirada se encuentra, por ejemplo, por encima del disco desviador;

5 a partir de ambos circuitos cerrados de fusión salina se retira, por ejemplo, una corriente parcial y, por ejemplo, se enfría en un intercambiador de calor común o se enfría en dos intercambiadores de calor indirectos, separados (generación de vapor);

10 en el primer caso, se subdivide la corriente de fusión salina enfriada, se combina con la corriente parcial y se introduce, a presión, en el reactor, mediante la bomba correspondiente, en el canal anular correspondiente, que distribuye la fusión salina sobre la periferia del recipiente;

a través de ventanas, que se encuentran en la camisa del reactor, llega la fusión salina hasta el haz tubular; la entrada de la corriente se produce, por ejemplo, en sentido radial con respecto al haz tubular;

15 la fusión salina fluye en cada zona siguiendo la especificación de la chapa desviadora, por ejemplo en el orden

- desde el exterior hacia el interior,

20 - desde el interior hacia el exterior,

alrededor de los tubos de contacto;

25 a través de las ventanas, dispuestas alrededor de la periferia del recipiente, se acumula la fusión salina en cada extremo de zona en un canal anular, dispuesto alrededor de la camisa del reactor, para ser bombeada en circuito cerrado con inclusión de la refrigeración mediante la corriente parcial;

la fusión salina se conduce desde abajo hacia arriba en cada zona de temperatura.

30 La mezcla gaseosa de la reacción abandona el reactor de la etapa de reacción conectada aguas arriba de la etapa de reacción según la invención, con una temperatura que es mayor, en algunos grados, que la temperatura de entrada del baño salino de este reactor. La mezcla gaseosa de la reacción se enfriará para la elaboración ulterior, convenientemente, en un refrigerador final separado, que está conectado aguas abajo de este reactor, a 220°C hasta 280°C, preferentemente a 240°C hasta 260°C.

35 El refrigerador final está embridado, por regla general, por debajo del plato de tubos inferior y está constituido, normalmente, por tubos con acero ferrítico. En el interior de los tubos del refrigerador final se han insertado, ventajosamente, espirales de chapa de acero inoxidable, que pueden estar total o parcialmente enroscadas, para mejorar la transmisión del calor.

40

Fusión salina

45 Como fusión salina puede emplearse una mezcla formada por un 53% en peso de nitrato de potasio, un 40% en peso de nitrito de potasio y un 7% en peso nitrato de sodio; ambas zonas de reacción y el refrigerador final utilizan ventajosamente una fusión salina con la misma composición; la cantidad de sal bombeada en circuito cerrado en las zonas de reacción puede ascender, por zona, aproximadamente a 10.000 m³/h.

50 *Conducción del flujo*

La mezcla gaseosa inicial de la reacción para la oxidación del propeno fluye convenientemente desde abajo hacia arriba a través del reactor, mientras que las fusiones salinas, termostatadas de manera diferente, de las zonas individuales se conduce, convenientemente, desde abajo hacia arriba;

55

60

65

ES 2 286 626 T3

Carga del reactor de contacto y del tubo térmico (desde arriba hacia abajo) por ejemplo:

5	Sección 1: Longitud 50 cm
10	Anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga a granel previa
15	Sección 2: Longitud 140 cm
20	Carga del catalizador con una mezcla homogénea constituida por un 30 % en peso de anillos de esteatita con una geometría de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y por un 70 % en peso de catalizador macizo procedente de la sección 3.
25	Sección 3: Longitud 160 cm
30	Carga del catalizador en forma de anillos (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) de catalizador macizo según el ejemplo 1 de la publicación DE-A 10046957 (estequiometría:
35	$[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0,5} [\text{Mo}_{12}\text{CO}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$).

40 Las configuraciones más convenientes, según la invención, de un reactor de haces tubulares con dos zonas para la etapa de la reacción de la acroleína, según la invención, pueden realizarse de la manera siguiente:

Todas las condiciones son como en el reactor de haces tubulares con dos zonas para la etapa de reacción del propeno. Sin embargo, el espesor del plato superior e inferior de los tubos de contacto toma un valor, frecuentemente, 45 de 100 hasta 200 mm, por ejemplo 110 mm, o 130 mm, o 150 mm, o 170 mm, o 190 mm.

El refrigerador final queda suprimido; en lugar de ello, los tubos de contacto desembocan con sus aberturas inferiores en una caperuza unida en su extremo inferior con el recipiente, con descarga para la mezcla gaseosa del producto; la zona de temperatura superior es la zona A y la zona de temperatura inferior es la zona de temperatura B. 50 Entre la salida del "refrigerador final" y la entrada del "reactor para la etapa de reacción según la invención" existe, convenientemente, una posibilidad para el aporte de aire comprimido.

55

60

65

ES 2 286 626 T3

La carga del tubo de contacto y del tubo térmico (desde arriba hacia abajo) puede ser, por ejemplo, como sigue:

5	Sección 1: Longitud 20 cm
10	Anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga a granel previa.
15	Sección 2: Longitud 90 cm
20	Carga del catalizador con una mezcla homogénea constituida por un 30 % en peso de anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y por un 70 % en peso de catalizador con corteza procedente de la sección 4.
25	Sección 3: Longitud 50 cm
30	Carga del catalizador con una mezcla homogénea constituida por un 20 % en peso de anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y por un 80 % en peso de catalizador con corteza procedente de la sección 4.
35	
40	Sección 4: Longitud 190 cm
45	Carga del catalizador con catalizador con corteza en forma de anillos (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) según el ejemplo de obtención 5 de la publicación DE-A 10046928 (estequiometría: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).

50 Alternativamente, el tubo de contacto de la etapa de propeno y la carga del tubo térmico (desde arriba hacia abajo) puede tener el siguiente aspecto:

55	Sección 1: Longitud 50 cm
60	Anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga a granel previa.
65	Sección 2: Longitud 300 cm

ES 2 286 626 T3

	<p>Carga del catalizador con catalizador macizo en forma de anillos (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) según el ejemplo 1 de la publicación DE-A 10046957 (estequiometría: $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0,5} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,6}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$).</p>
--	---

5
10

15 La carga del tubo de contacto y del tubo térmico para la etapa de la acroleína puede tomar (desde arriba hacia abajo) el aspecto siguiente:

20	<p>Sección 1: Longitud 20 cm</p>
25	<p>Anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga a granel previa.</p>
30	<p>Sección 2: Longitud 140 cm</p>
35	<p>Carga del catalizador con una mezcla homogénea constituida por un 25 % en peso de anillos de esteatita con una geometría 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y por un 75 % en peso de catalizador con corteza procedente de la sección 3.</p>
40	<p>Sección 3: Longitud 190 cm</p>
45	<p>Carga del catalizador con catalizador con corteza en forma de anillos (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) según el ejemplo de obtención 5 de la publicación DE-A 10046928 (estequiometría: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$).</p>
50	

55 En todas las cargas, citadas, de la etapa para el propeno puede reemplazarse el catalizador macizo del ejemplo 1 de la publicación DE-A 10046957 también por:

- a) un catalizador según el ejemplo 1 c de la publicación EP-A 15565 o por un catalizador preparado según este ejemplo, que presente, sin embargo, la masa activa $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10 \text{SiO}_2$;
- 60 b) ejemplo Nr. 3 de la publicación DE-A 19855913 como catalizador macizo en forma de cilindros huecos con una geometría de 5 mm x 3 mm x 2 mm o bien de 5 mm x 2 mm x 2 mm;
- c) catalizador macizo de óxidos multimetálicos II según el ejemplo 1 de la publicación DE-A 19746210;
- 65 d) uno de los catalizadores con corteza 1, 2 y 3 de la publicación DE-A 10063162, sin embargo con el mismo espesor de cáscara aplicado sobre anillos de soporte con una geometría de 5 mm x 3 mm x 1,5 mm o bien de 7 mm x 3 mm x 1,5 mm;

ES 2 286 626 T3

- e) un catalizador con corteza según los ejemplos de realización de la publicación DE-A 19815281 sin embargo con el mismo espesor de la cáscara aplicado sobre anillos de soporte con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm, o de 8 mm x 6 mm x 4 mm (siempre diámetro externo x longitud x diámetro interno).

5 En la enumeración precedente se emplea como material de soporte, de manera preferente, esteatita de la firma CeramTec (tipo: C220).

En todas las cargas para las etapas de acroleína anteriormente citadas, según la invención, podrá reemplazarse el catalizador con corteza, según el ejemplo de obtención 5 de la publicación DE-A 10046928 por:

- 10 a) catalizador con corteza S1 o S7 de la publicación DE-A 4442346 con una proporción de masa activa del 27% en peso y con un espesor de la cáscara de 230 μm ;
- 15 b) un catalizador con corteza según los ejemplos 1 hasta 5 de la publicación DE-A 19815281, sin embargo aplicado sobre anillos de soporte con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm con una proporción de masa activa del 20% en peso;
- 20 c) catalizador con corteza con masa activa bifásica con la estequiometría $(\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x)$ $(\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4)_{1,6}$, preparada según la publicación DE-A 19736105 y con una proporción de masa activa del 20% en peso aplicada sobre los soportes citados de 7 mm x 3 mm x 4 mm.

Por lo demás, se elegirán convenientemente la carga a granel del catalizador en lecho fijo para la etapa de oxidación del propeno y la carga a granel del catalizador en lecho fijo para la etapa de oxidación de la acroleína, según la invención, de tal manera (por ejemplo mediante dilución con, por ejemplo, material inerte), que la diferencia de temperaturas entre el máximo punto caliente de la mezcla gaseosa de la reacción en las zonas de reacción individuales y la temperatura correspondiente de la zona de reacción no sobrepase, por regla general, los 80°C. En la mayoría de los casos esta diferencia de temperaturas será $\leq 70^\circ\text{C}$, frecuentemente será de 20 hasta 70°C, preferentemente esta diferencia de temperaturas tomará un valor menor. Además, se elegirán estas cargas a granel del catalizador en lecho fijo, por motivos de seguridad, en forma en sí conocida por el técnico en la materia (por ejemplo mediante la dilución con, por ejemplo, material inerte), de tal manera, que la “sensibilidad de la temperatura pico-a-sal” (“peak-to-salt-temperature sensitivity”) según la definición dada en la publicación EP-A 1106598 tome valores $\leq 9^\circ\text{C}$, $0 \leq 7^\circ\text{C}$, $0 \leq 5^\circ\text{C}$, $0 \leq 3^\circ\text{C}$.

El refrigerador final y el reactor para la etapa de reacción de la acroleína están conectados por medio de un tubo de conexión, cuya longitud es menor que 25 m.

En los ejemplos siguientes, así como en la disposición precedente para el reactor, podrán reemplazarse, en la etapa para la reacción de la acroleína, los cuerpos moldeados diluyentes, en forma de anillos y, los cuerpos moldeados catalíticos, en forma de anillo, también por cuerpos moldeados diluyentes en forma de esfera y por cuerpos moldeados catalíticos en forma de esfera (respectivamente con un radio comprendido entre 2 y 5 mm y con una proporción de masa activa comprendida entre un 10 y un 30% en peso, frecuentemente entre un 10 y un 20% en peso).

45 Ejemplos

Se carga un tubo de reacción (acero V2A; diámetro externo 30 mm, espesor de pared 2 mm, diámetro interno 26 mm, longitud: 350 cm, así como un tubo térmico centrado en el centro del tubo de reacción (diámetro externo 4 mm) para el alojamiento de un termoelemento con el que puede determinarse la temperatura en el tubo de reacción a lo largo de toda su longitud) desde arriba hacia abajo de la manera siguiente:

55	Sección 1:	Longitud 20 cm
60		Anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) como carga a granel previa.
65	Sección 2:	Longitud 90 cm

5	Carga del catalizador con una mezcla homogénea formada por un 30 % en peso de anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y por un 70 % en peso de catalizador con corteza procedente de la sección 4.
10	Sección 3: Longitud 50 cm
15	Carga del catalizador con una mezcla homogénea formada por un 20 % en peso de anillos de esteatita con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro externo x longitud x diámetro interno) y por un 80 % en peso de catalizador con corteza procedente de la sección 4.
20	
25	Sección 4: Longitud 190 cm
30	Carga del catalizador con catalizador con corteza, en forma de anillos, (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro externo x longitud x diámetro interno) según el ejemplo de obtención 5 de la publicación DE-A 10046928 (estequiometría: $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,40}\text{O}_x$).

35

Los primeros 175 cm se termostatan, desde arriba hacia abajo, por medio de un baño salino A, bombeado a contracorriente. Los segundos 175 cm se termostatan por medio de un baño salino B bombeado a contracorriente.

40 *Oxidación en fase gaseosa*

El tubo de reacción, descrito precedentemente, se carga en continuo con una mezcla inicial gaseosa de la reacción con la siguiente composición, modificándose la carga y la termostatación del tubo de reacción:

45

5,5% en volumen de acroleína,

0,3% en volumen de propeno,

50

6,0% en volumen de oxígeno molecular,

0,4% en volumen de CO,

0,8% en volumen de CO₂,

55

9,0% en volumen de agua y,

78,0% en volumen de nitrógeno.

60

La mezcla de la reacción atraviesa el tubo de reacción desde arriba hacia abajo.

La presión a la entrada del tubo de reacción varía, en función de la velocidad espacial de la acroleína, entre 1,6 y 2,1 bares.

65

Se toma una pequeña muestra de la mezcla gaseosa del producto a la salida del tubo de reacción para el análisis mediante cromatografía gaseosa. Al final de la zona de reacción A se encuentra igualmente un punto de análisis.

ES 2 286 626 T3

La tabla 1 siguiente muestra los resultados en función de las cargas y de las temperaturas del baño salino (la letra B entre paréntesis significa ejemplo).

T_A, T_B significa las temperaturas de los baños salinos bombeados en circuito cerrado en las zonas de reacción A y B.

U_B^{AC} es la conversión de la acroleína al final de la zona de reacción A en % en moles.

U_B^{AC} es la conversión de la acroleína al final de la zona de reacción B en % en moles.

S^{AA} es la selectividad para la formación del ácido acrílico en la mezcla gaseosa del producto con relación a la acroleína convertida en % en moles.

T^{maxA}, T^{maxB} significa la temperatura máxima de la mezcla gaseosa de la reacción dentro de las zonas de reacción A y B en °C.

TABLA 1

Velocidad espacial de la acroleína (NI/l·h)	T_A	T_B	T^{maxA}	T^{maxB}	U_A^{AC}	U_B^{AC}	S^{AA}
106 (B)	260	260	302	276	80,7	99,3	95,4
108 (B)	262	259	312	275	84,8	99,3	95,8
152 (B)	263	269	303	287	78,8	99,3	95,8

Ejemplos comparativos

Se lleva a cabo todo como en los ejemplos. Sin embargo, se han modificado las longitudes de las secciones cargadas con la carga a granel el catalizador en lecho fijo, de la manera siguiente:

Sección 3:	65 cm en lugar de 50 cm.
Sección 4:	175 cm en lugar de 190 cm.

La tabla 2 muestra los resultados. En este caso (V) significa ejemplo comparativo.

TABLA 2

Velocidad espacial de la acroleína (NI/l·h)	T_A	T_B	T^{maxA}	T^{maxB}	U_A^{AC}	U_B^{AC}	S^{AA}
103 (V)	265	260	323	276	80,8	99,3	95,2
106 (V)	268	259	332	275	84,9	99,2	95,0
150 (V)	267	269	326	287	78,6	99,3	95,3

En comparación con los resultados de la tabla 1, se alcanzan valores menores de la U_B^{AC} , con SAA comparables.

ES 2 286 626 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación parcial de la acroleína para dar ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada de manera heterogénea, en el que se conduce una mezcla inicial gaseosa de reacción, que contiene acroleína, oxígeno molecular y, al menos, un gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una proporción molecular de $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$, en una etapa de reacción, a través de una carga a granel de catalizador en lecho fijo, cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico, que contiene uno de los elementos Mo y V, con la condición de que

- la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté dispuesta en dos zonas de temperatura A, B, sucesivas en el espacio,

- tanto la temperatura de la zona de temperatura A como también la temperatura de la zona de temperatura B sea una temperatura en el intervalo desde 230 hasta 320°C,

- la carga a granel del catalizador en lecho fijo esté constituida por, al menos, dos zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo, sucesivas en el espacio, siendo esencialmente constante la actividad específica, con respecto al volumen, dentro de una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y aumentando bruscamente en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción en la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo,

- la zona de temperatura A se extienda hasta una conversión de la acroleína del 45 hasta el 85% en moles,

- en el caso de un solo paso de la mezcla gaseosa inicial de la reacción a través del conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, la conversión de la acroleína sea $\geq 90\%$ en moles y la selectividad para la formación del ácido acrílico, con relación a la acroleína convertida, sea $\geq 90\%$ en moles,

- el orden cronológico, en el que la mezcla gaseosa de la reacción recorra las zonas de temperatura A, B corresponda al orden alfabético de las zonas de temperatura,

- la velocidad espacial, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, de la acroleína contenida en la mezcla gaseosa inicial de la reacción sea ≥ 70 NI de acroleína/l de carga a granel del catalizador en lecho fijo $\cdot h$, y

- la diferencia $T^{\max A} - T^{\max B}$, formada entre la temperatura máxima $T^{\max A}$, que presenta la mezcla gaseosa de la reacción dentro de la zona de temperatura A, y la temperatura máxima $T^{\max B}$, que presenta la mezcla gaseosa de la reacción dentro de la zona de temperatura B, sea $\geq 0^\circ C$.

caracterizado porque la transición desde la zona de temperatura A hasta la zona de temperatura B en la carga a granel del catalizador en lecho fijo no coincide con una transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque $T^{\max A} - T^{\max B}$ toma valores $\geq 3^\circ C$ y $\leq 6^\circ C$.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque $T^{\max A} - T^{\max B}$ toma valores $\geq 5^\circ C$ y $\leq 40^\circ C$.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la velocidad espacial de la acroleína, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, toma valores ≥ 70 NI/l $\cdot h$ y < 150 NI/l $\cdot h$.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la velocidad espacial de la acroleína, a través de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, toma valores ≥ 150 NI/l $\cdot h$ y ≤ 300 NI/l $\cdot h$.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la temperatura de la zona de reacción A está comprendida entre 250 y 300°C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la temperatura de la zona de reacción A está comprendida entre 260 y 280°C.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la zona de temperatura A se extiende hasta una conversión de la acroleína del 50 hasta el 85% en moles.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la zona de temperatura A se extiende hasta una conversión de la acroleína del 60 hasta el 85% en moles.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la relación entre O_2 :acroleína en la mezcla gaseosa inicial de la reacción toma valores ≥ 1 .

ES 2 286 626 T3

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque la composición química de la masa activa empleada es invariable a lo largo de toda la carga a granel del catalizador en lecho fijo.

5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el conjunto de la carga a granel del catalizador en lecho fijo no abarca más que cuatro zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo.

10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque, con una masa activa unitaria a través de toda la carga a granel del catalizador en lecho fijo, aumenta la masa activa, específica con respecto al volumen, al menos en un 5% en peso en la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción.

15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque con una masa activa unitaria a través de toda la carga a granel del catalizador en lecho fijo, aumenta la masa activa, específica con respecto al volumen, al menos en un 10% en peso en la transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción.

20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque con una masa activa unitaria a través de toda la carga a granel del catalizador en lecho fijo, la diferencia en la masa activa, específica con respecto al volumen, de aquellas zonas con una carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, respecto al volumen, mínima y aquella zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, respecto al volumen, máxima, no supone una proporción mayor que el 40% en peso.

25 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque la última zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo, en el sentido de flujo de la mezcla gaseosa de la reacción, no está diluida y está constituida únicamente por cuerpos moldeados catalíticos.

30 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, respecto al volumen, máxima penetra hasta la zona de temperatura A.

35 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la carga a granel del catalizador en lecho fijo está constituida por cuatro zonas de carga a granel del catalizador en lecho fijo y la zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo con la actividad específica, respecto al volumen, máxima en segundo grado, penetra en la zona de temperatura A así como también en la zona de temperatura B.

40 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque no se encuentra en la carga a granel del catalizador en lecho fijo una transición desde una zona de la carga a granel del catalizador en lecho fijo hasta otra carga a granel del catalizador en lecho fijo en la zona $X \pm L \cdot \frac{4}{100}$, siendo L la longitud de la carga a granel del catalizador en lecho fijo y X el punto en la carga a granel del catalizador en lecho fijo dentro del cual se verifica la transición desde la zona de temperatura A hasta la zona de temperatura B.

45

50

55

60

65