



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 276 808**

⑮ Int. Cl.:

**C07C 45/33** (2006.01)

**C07C 45/35** (2006.01)

**C07C 47/22** (2006.01)

**C07C 51/215** (2006.01)

**C07C 51/25** (2006.01)

**C07C 57/04** (2006.01)

**C07C 5/48** (2006.01)

**C07C 11/06** (2006.01)

**C07C 7/11** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑬ Número de solicitud europea: **01956472 .3**

⑬ Fecha de presentación : **13.06.2001**

⑭ Número de publicación de la solicitud: **1289919**

⑭ Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2003**

⑯ Título: **Método para la producción de acroleína y/o ácido acrílico.**

⑰ Prioridad: **14.06.2000 DE 100 28 582**  
**20.06.2000 DE 100 29 338**  
**07.07.2000 DE 100 33 121**  
**18.07.2000 DE 100 34 825**  
**20.09.2000 DE 100 46 672**  
**17.10.2000 DE 100 51 419**  
**17.04.2001 DE 101 18 814**  
**23.04.2001 DE 101 19 933**  
**03.05.2001 DE 101 21 592**  
**07.05.2001 DE 101 22 027**

⑲ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2007**

⑳ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2007**

⑳ Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

⑳ Inventor/es: **Machhammer, Otto;**  
**Adami, Christoph;**  
**Hechler, Claus y**  
**Zehner, Peter**

⑳ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

## DESCRIPCIÓN

Método para la producción de acroleína y/o ácido acrílico.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propeno o propano y propeno.

10 La acroleína y el ácido acrílico son productos químicos básicos importantes. De esta manera el ácido acrílico encuentra aplicación, entre otras, en calidad de monómero para la producción de polímeros, que pueden emplearse por ejemplo en dispersiones en medio acuoso existentes como aglutinantes. Dependiendo del propósito de aplicación del polímero puede tener lugar una esterificación antes de la polimerización. La acroleína es un producto intermedio importante, por ejemplo para la producción de glutardialdehído, metionina, ácido fólico y ácido acrílico.

15 Métodos conocidos para la producción de acroleína y/o ácido acrílico parten de propano y/o propeno. Un método para convertir propano en acroleína y/o ácido acrílico se conoce a partir de DE-A 33 13 573 y EP-A-0 117 146. En este caso se describe un método de tres etapas en forma de relación doble, en el cual en una primera etapa el propano se deshidrogena hasta propeno y en una segunda etapa el propeno se oxida hasta acroleína. En este caso una característica esencial es que entre ambas etapas no se realiza una separación del propano de los componentes secundarios formados por la hidrogenación, como por ejemplo el hidrógeno molecular. La oxidación se lleva a cabo en tales condiciones 20 bajo las cuales no tiene lugar una oxidación notable del hidrógeno. En una tercera etapa la acroleína puede oxidarse hasta ácido acrílico. Se ha contemplado también la posibilidad de separar mediante absorción el propano y el propeno no convertido de la segunda o tercera etapa y después de liberarlos del medio de absorción devolverlos a la primera etapa (etapa de deshidrogenación). La solicitud de patente japonesa JP-A 10-36311 divulga un método para preparar a 25 partir de ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ , tal como el ácido acrílico, por medio de una oxidación catalítica del propano en fase gaseosa en presencia de un catalizador de óxido metálico compuesto, en donde para lograr un rendimiento más alto en la mezcla de salida, se debe mantener en un rango definido una proporción de propano y oxígeno y eventualmente el gas de dilución, así como se mantiene la conversión en un valor determinado. El propano no convertido se puede separar después de la oxidación por medio de un separador selectivo que comprende unidades de adsorción de intercambio de presión (Pressure-Swing-Adsorption) y que después se puede reciclar a la oxidación catalítica en la fase 30 gaseosa.

35 GB 1378-178 divulga un método en el cual un hidrocarburo no convertido en un proceso de oxidación se absorbe en un medio de absorción y el medio de absorción se purifica con un medio depurador. En este caso el hidrocarburo por obtener se adiciona al medio depurador en una cantidad tal que la mezcla yace por fuera de los límites de inflamación.

40 EP-A 0 731 077 divulga un método para preparar acroleína, ácido acrílico o su mezcla a partir de propano, en el cual en una primera etapa el propano se hidrogena hasta propileno; la mezcla de producto gaseoso resultante en este caso después de la separación de hidrógeno y vapor de agua se utiliza para suministrar a un reactor de oxidación, en lo mismo el propileno formado en la deshidrogenación con oxígeno molecular en presencia de propano no deshidrogenado se oxida parcialmente como gas de dilución hasta acroleína, ácido acrílico o sus mezclas y el propano contenido en la mezcla de producto de la oxidación parcial se recicla de vuelta posteriormente a la etapa de deshidrogenación A.

45 El objetivo de la presente invención consiste en crear un método para la producción catalítica en fase gaseosa de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propano y/o propeno, que sea económico y que se pueda emplear con el catalizador utilizado lo más largo posible sin regeneración.

Este objetivo se logra según la invención por medio de un método para la producción de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propano, comprendiendo dicho método los siguientes pasos:

50 (a) deshidrogenación catalítica homogénea y/o heterogénea de propano a propeno obteniéndose una mezcla gaseosa A que contiene propeno o propano,

55 (b) separación de propeno o de propeno y propano de la mezcla gaseosa A por medio de absorción en un medio de absorción,

(c) separación del propeno o del propeno y el propano por medio del agente de absorción obteniéndose un gas B que contiene propeno o propeno y propano, y

60 (d) utilización de un gas B obtenido en etapa (c) para una oxidación de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico, donde entre el paso (c) y el (d) no se realiza una deshidrogenación catalítica de propano sin suministro de oxígeno, donde la deshidrogenación se efectúa de manera oxidativa y el paso (d) se efectúa directamente después del paso (c).

Formas de realización preferidas de la invención se derivan de la siguiente descripción así como de las figuras.

65 Puesto que el propeno o el propano y propeno se someten a una absorción antes de la oxidación, por lo general están presentes restos del agente de absorción en el gas B. De manera sorprendente se ha encontrado ahora que a pesar de eso, no se presentan problemas en la oxidación. De esta manera no se notó disminución esencial de la actividad en el catalizador de oxidación y el catalizador de oxidación pudo utilizarse por una largo tiempo de duración de operación

sin regeneración. Tampoco se observaron problemas por una oxidación eventualmente esperada de restos del agente de absorción en la etapa de oxidación.

En el método según DE-A 33 13 573 se recicla el propano y el propeno recuperado o separado a la deshidrogenación catalizada del propano. En la deshidrogenación de propano catalizada heterogéneamente el catalizador puede desactivarse, por ejemplo por coquización. Por eso, tales catalizadores de deshidrogenación se regeneran con frecuencia. De ahí que en la deshidrogenación de propano con la corriente de gas el agente de absorción no represente un problema, puesto que se puede quemar junto con la coquización. Por el contrario, los catalizadores utilizados en la oxidación hasta acroleína y/o ácido acrílico usualmente no se regeneran tan frecuentemente por lo que el gasto adicional de regeneración que llegue a realizarse es mayor que en el caso de la deshidrogenación. El método de la invención ofrece la ventaja de que el catalizador de oxidación se puede usar por largo tiempo sin regenerar.

El método de la invención se distingue del método según DE-A 33 13 573 en que el propeno o propano y propeno separados mediante absorción se conduce a una etapa de oxidación.

De manera diferente al método según DE-A 33 13 573, según la invención no tiene lugar una deshidrogenación catalítica de propano sin suministro de oxígeno entre la separación del propeno o propano y propeno del agente de absorción y la oxidación hasta acroleína y/o ácido acrílico.

En el marco de la presente invención se puede tratar en el caso del gas B de una mezcla gaseosa.

En el paso (b) las mezclas A pueden usarse en cualesquiera cantidades de propeno o de propano y propeno. Preferiblemente la mezcla A contiene propano y propeno en la proporción molar de 0 : 100 hasta 100 : 0, particularmente 10 : 90 hasta 90 : 10, con frecuencia 80:20 hasta 40:60.

Preferiblemente la mezcla gaseosa A contiene por lo menos otro componente, diferente de propano y/o propeno, que no está sujeto a restricciones particulares. Por lo general los otros componentes dependen de donde procede la mezcla gaseosa. Particularmente en este caso se trata de por lo menos de un componente seleccionado de nitrógeno, hidrógeno, óxidos de carbono, como monóxido carbónico dióxido de carbono, otros componentes secundarios provenientes de una deshidrogenación de propano, de una oxidación en fase gaseosa de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico. Con frecuencia en calidad de otros componentes está presente por lo menos hidrógeno, nitrógeno, óxido de carbono o una mezcla de éstos.

En calidad de agente absorbente en el paso (b) son adecuados básicamente todos los agentes absorbentes capaces

de absorber propano y propeno. En el caso de agente absorbente se trata preferiblemente de un solvente orgánico que es preferentemente hidrófobo y/o de alto punto de ebullición. De manera ventajosa este solvente tiene un punto de ebullición (a una presión normal de 1 atmósfera) de por lo menos 120°C, preferiblemente de por lo menos 180°C, preferentemente de 200 hasta 350°C, particularmente de 250 hasta 300°C, más fuertemente preferido desde 260 hasta 290°C. De manera conveniente, el punto de llama (a una presión normal de 1 atmósfera) está por encima de 110°C. Generalmente en calidad de agente absorbente son adecuados los solventes orgánicos relativamente apolares, como por ejemplo hidrocarburos alifáticos, que preferiblemente no contengan ningún grupo polar que actúe hacia fuera, pero también hidrocarburos aromáticos. En general, se desea que el agente absorbente tenga un punto de ebullición lo más alto posible y simultáneamente la solubilidad más alta posible para el propano y/o propeno. A manera de ejemplo, en calidad de hidrocarburos alifáticos se pueden mencionar, por ejemplo, alcanos o alquenos de C8-C20; o hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo fracciones medias de aceite de la destilación de parafina o éteres con grupos de cierre en el átomo de O, o una mezcla de los mismos, donde a éstos se pueda adicionar un solvente polar, como por ejemplo el 1,2-dimetiltalato, divulgado en DE-A 43 08 087. Además, son adecuados los ésteres de ácido bencénico y ácido ftálico con alcanos de cadena recta que contienen de 1 hasta 8 átomos de carbono, como éster n-butílico de ácido bencénico, éster metílico de ácido bencénico, éster etílico de ácido bencénico, éster dimetílico de ácido ftálico, éster dietílico de ácido ftálico, así como los llamados aceites portadores de calor, como difenilo, difeniléter y mezclas de difenilo y difeniléter o de sus derivados de cloro; y trialquenos, como por ejemplo 4-metil-4'-bencil-difenilmetano y sus isómeros 2-metil-2'-bencil-difenil-metano, 2-metil-4'-bencildifenilmetano y 4-metil-2'-bencil-difenilmetano y mezclas de tales isómeros. Un agente absorbente adecuado es una mezcla de solventes de difenilo y difeniléter, preferiblemente en composición azeotrópica, particularmente de aproximadamente 25% en peso de difenilo (bifenilo) y aproximadamente 75% en peso de difeniléter, por ejemplo el Diphyl, disponible comercialmente. Con frecuencia, esta mezcla de solventes contiene un solvente como el dimetiltalato adicionado en una cantidad de 0,1 hasta 25% en peso, con respecto a la totalidad de la mezcla solvente. Particularmente adecuados como agentes absorbentes son también el octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano y octadecano, de los cuales el tetradecano se ha mostrado como particularmente adecuado. Es ventajoso si el agente absorbente cumple con el punto de ebullición, por una parte, y por otra parte simultáneamente presenta un peso molecular no demasiado alto. Con ventaja el peso molecular del agente absorbente alcanza  $\leq 300$  g/mol. También son adecuados los aceites parafínicos descritos en DE-A 33 13 573 con 8 hasta 10 átomos de carbono. Ejemplos de productos comerciales adecuados son los productos vendidos por la empresa Haltermann, como Halpasole i, Halpasol 250/340 i y Halpasol 250/275 i, así como aceites de tintas de impresión bajo las denominaciones PKWF y Printosol.

La realización de la absorción no se somete a restricciones particulares. Se pueden usar todos los métodos y condiciones corrientes para el técnico en la materia. Preferentemente la mezcla de gas se pone en contacto con el agente absorbente a una presión de 1 hasta 50 bar, preferiblemente 2 hasta 20 bar, más fuertemente preferiblemente

## ES 2 276 808 T3

5 hasta 10 bar, y a una temperatura de 0 hasta 100°C, particularmente de 30 hasta 50°C. La absorción puede hacerse tanto en columnas como también en aparatos para templar. En estos casos se puede trabajar en dirección a la corriente o en contracorriente. Columnas de absorción adecuadas son por ejemplo columnas de platos (con plato de columna tipo campana o tamiz), columnas con empacamiento estructurado (por ejemplo empaques de chapa con una superficie 5 específica de 100 hasta 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, por ejemplo Mellapak® 250 Y) y columnas de cuerpos de relleno (por ejemplo llenadas con cuerpos de relleno Raschig). También pueden se pueden usar torres de rocío y de riego, absorbentes de bloque de grafito, absorbente de superficie, como absorbentes de capa gruesa y de capa delgada, así como lavadores de platos, lavadores de velo cruzado y lavadores de rotación. Adicionalmente puede ser ventajoso dejar que la absorción 10 tenga lugar en una columna de soplado con o sin estructuras internas.

10 La separación del propeno o propano y propeno del agente absorbente se puede efectuar por medio de destilación, evaporación de distensión (flash) y/ o por desorción.

15 La separación del propeno o propano y propeno del agente absorbente en el paso (c) se efectúa preferentemente por medio de depuración en columna de primera destilación o bien por medio de desorción con un gas que se comporta como gas inerte y/u oxígeno molecular (por ejemplo aire) con respecto al paso (d) de la invención. La desorción (stripping) se puede realizar de manera usual por un cambio de presión y/o temperatura, preferiblemente a una presión de 0,1 hasta 10 bar, particularmente 1 hasta 5 bar, más fuertemente preferible de 1 hasta 2 bar, y a una temperatura de 0 hasta 200°C, particularmente de 20 hasta 100°C, más fuertemente preferible de 30 hasta 50°C. Otro gas adecuado para 20 la desorción es por ejemplo el vapor de agua, aunque se prefieren particularmente mezclas de oxígeno/nitrógeno, como por ejemplo el aire. Al usar aire o mezclas de oxígeno/nitrógeno, en las que el contenido de oxígeno está por encima de 10% en volumen, puede ser práctico antes o durante el proceso de desorción adicionar un gas que reduzca el rango de la explosión. Particularmente, son adecuados para esto los gases con una capacidad calorífica específica > 29 J/mol·K a 20°C, como por ejemplo metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, benceno, metanol, etanol, 25 así como amoníaco, dióxido de carbono y agua. Particularmente adecuados para la desorción son las columnas de soplado con o sin estructuras internas.

30 La separación del propeno o propano y propeno del agente absorbente también puede efectuarse por medio de una destilación en la cual se pueden usar las columnas con empaques, rellenos o estructura internas correspondientes, corrientes para el técnico en la materia. Las condiciones preferidas en la destilación son una presión de 0,01 hasta 5 bar, particularmente 0,1 hasta 3 bar, más fuertemente preferida desde 1 hasta 2 bar, y una temperatura (en el resto líquido) desde 50 hasta 300°C, particularmente desde 150 hasta 250°C.

35 El paso (d) se realiza directamente después del paso (c), lo cual significa que no hay un paso del método o etapa intermedia entre ellos.

40 La oxidación realizada en el paso (d) de propeno a acroleína y/o ácido acrílico se puede llevara a cabo según todos los métodos conocidos para el técnico en la materia, que no están sujetos a restricciones. En el paso (d) se puede realizar una oxidación de una o más etapas de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico. La oxidación se realiza de manera conveniente como una oxidación heterogéneamente catalizada en fase gaseosa con oxígeno molecular hasta una mezcla que contiene acroleína y/o ácido acrílico. En caso de necesidad el propeno o el propano y propeno suministrados a la oxidación se llevan antes a la temperatura de reacción requerida para la reacción de oxidación por medio de intercambio indirecto de calor.

45 Por principio, la oxidación con oxígeno molecular de propeno hasta ácido acrílico, catalizada heterogéneamente en fase gaseosa, transcurre a lo largo de las coordenadas de reacción de pasos consecutivos, de los cuales el primero conduce hasta la acroleína y el segundo hasta el ácido acrílico. Este desarrollo de la reacción en dos pasos consecutivos en el tiempo abre la posibilidad de una manera conocida en sí de realizar el paso (d) del método de la invención en dos zonas de oxidación dispuestas una detrás de otra, en donde en cada una de ambas zonas de oxidación el catalizador 50 oxidativo a usar se puede ajustar de manera óptima. De esta manera se prefiere para la primera zona de oxidación (propeno → acroleína) por lo general un catalizador a base de la combinación de elementos de óxidos multimetálicos que contienen Mo-Bi-Fe, mientras que para la segunda zona de oxidación (acroleína → ácido acrílico) normalmente se prefieren catalizadores a base de la combinación de elementos de óxidos multimetálicos que contienen Mo-V. Se han descrito previamente en múltiples ocasiones catalizadores correspondientes de óxidos multimetálicos para ambas 55 zonas de oxidación y son bien conocidos para el técnico en la materia. Por ejemplo, la EP-A-0 253 409 en la página 5 de la patente estadounidense correspondiente. Se divultan catalizadores ventajosos para ambas zonas de oxidación en DE-A 44 31 957 y DE-A 44 31 949. Esto es válido particularmente para aquellos de la fórmula general I en ambos pasos mencionados previamente. Por lo general, la mezcla de productos de la primera zona de oxidación se transfiere sin tratamiento intermedio a la segunda zona de oxidación.

60 La forma de realización más sencilla de ambas zonas de oxidación forma por lo tanto un reactor de haz de tubos, dentro de los cuales cambia el suministro de catalizador a lo largo de tubos individuales de contacto con la terminación del primer paso de reacción de manera correspondiente (este tipo de reacciones se enseñan por ejemplo en EP-A-0 911 313, EP-A-0 979 813, EP-A-0 990 636 y DE-A 28 30 765). Eventualmente, el suministro de catalizador al tubo de contacto se suspende por un relleno inerte.

Preferentemente ambas zonas de oxidación se realizan sin embargo en forma de dos sistemas de haces de tubos conectados sucesivamente. Estos pueden encontrarse en un reactor, en el cual el paso desde un haz de tubos al otro haz

de tubos se forma por un relleno de material inerte que no se aloja en un tubo de contacto (convenientemente viable). Mientras que los tubos de contacto por lo general se lavan por todos lados por un transportador de calor, éste no alcanza el relleno inerte colocado como ya se ha descrito. Por lo tanto ambos haces de tubos se colocan ventajosamente en reactores separados espacialmente uno de otro. Por lo general un refrigerador intermedio se encuentra entre ambos reactores de haz de tubos, para disminuir una combustión posterior de acroleína que eventualmente se ocasiona en la mezcla de productos gaseosos, que abandona la primera zona de oxidación. En lugar de reactores de haces de tubos también se pueden usar reactores de placas intercambiadoras de calor con refrigeración de sal y/o de ebullición, como por ejemplo las descritas en DE-A 199 29 487 y DE-A 199 52 964.

10 La temperatura de reacción en la primera zona de oxidación está por lo general en 300 hasta 450°C, preferiblemente en 320 hasta 390°C. La temperatura de reacción en la segunda zona de oxidación está por lo general en 200 hasta 300°C, frecuentemente a 220 hasta 290°C. La presión de reacción llega de manera conveniente a 0,5 hasta 5, ventajosamente de 1 hasta 3 atmósferas. La carga de gas (NI/l-h) de los catalizadores de oxidación con gas de reacción alcanza en ambas zonas de oxidación con frecuencia 1500 hasta 2500 h<sup>-1</sup> o hasta 4000 h<sup>-1</sup>. La carga de propeno (NI/l-h) alcanza 15 con frecuencia 50 hasta 300 h<sup>-1</sup>, particularmente 100 hasta 200 h<sup>-1</sup>.

20 Por principio ambas zonas de oxidación se diseñan de tal manera como se describe por ejemplo en DE-A 198 37 517, DE-A 199 10 506, DE-A 199 10 508 así como en DE-A 198 37 519. Usualmente, el acondicionamiento de la temperatura externa en ambas zonas de oxidación, eventualmente en sistemas de reactores de varias zonas, se ajusta de manera conocida ya de por sí a la composición especial de mezcla gaseosa de reacción así como al suministro de catalizador.

25 Según la invención es ventajoso que en el método de la invención el propano que acompaña al propeno funja como un gas de dilución inerte ventajoso en el marco de una oxidación de propeno catalizada heterogéneamente.

30 El oxígeno molecular totalmente necesario para la oxidación se puede suministrar en primer lugar al gas B en su totalidad. Sin embargo, después de la primera zona de oxidación se puede completar con oxígeno. Preferiblemente, en la primera zona de oxidación se establece una proporción molar de propeno : oxígeno molecular de 1 : 1 hasta 3, con frecuencia 1 : 1,5 hasta 2. En la segunda zona de oxidación se establece preferiblemente una proporción molar de acroleína : oxígeno molecular de 1 : 0,5 hasta 2.

35 En ambas zonas de oxidación un excedente de oxígeno molecular incide por lo general ventajosamente en la cinética de la oxidación en fase gaseosa. Puesto que la oxidación del propeno hasta ácido acrílico en fase gaseosa catalizada heterogéneamente se somete a control cinético, el propeno puede encontrarse por principio, por ejemplo en la primera zona de oxidación, en excedente molar frente al oxígeno molecular. En este caso al propeno en excedente prácticamente le toca el rol de un gas de dilución.

40 Por principio la oxidación de propeno hasta ácido acrílico, catalizada heterogéneamente en fase gaseosa también es realizable en una única zona de oxidación. En este caso se efectúan ambos pasos de reacción en un reactor de oxidación, que se alimenta con un catalizador, que pueda catalizar la conversión de ambos pasos de reacción. De esta manera el suministro de catalizador dentro de la zona de oxidación puede también cambiar continuamente o abruptamente a lo largo de la coordenada de reacción. En una forma de realización del paso (d) en forma de dos zonas de oxidación conectadas sucesivamente una después de la otra, la mezcla de productos gaseosos que abandonan la primera zona de oxidación se puede separar total o parcialmente de los productos secundarios formados en la primera zona de oxidación contenidos en la mezcla (óxidos de carbono y vapor de agua) según la necesidad antes de la conducción siguiente a la segunda zona de oxidación. Preferiblemente se elegirá una manera del método que no requiere una separación así.

50 Como fuente para el oxígeno molecular necesario en el paso (d), se toman en consideración tanto el oxígeno molecular puro como también oxígeno molecular diluido con un gas inerte como dióxido de carbono, monóxido de carbono, gases nobles, nitrógeno y/o hidrocarburos saturados.

55 De manera conveniente se usa por lo menos aire como fuente de oxígeno para cubrir parcialmente la necesidad de oxígeno molecular. Ventajosamente, el gas B, suministrado al paso de oxidación (d) del método de la invención, consiste esencialmente sólo de propano y propeno y como fuente de oxígeno molecular para la oxidación se usa exclusivamente aire. Si se requiere, se puede efectuar una refrigeración del gas B suministrado en el paso (d) de manera directa mediante la dosificación de aire frío.

60 Si acroleína es el producto final, de manera procedente ya no se usa la segunda zona de oxidación en el paso (d).

65 La oxidación de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico en el paso (d) se puede realizar también como se describe en EP-A-0 117 146, US-A-5 198 578, US-A-5 183 936 o en analogía a DE-A 33 13 573, CA-A-1 217 502, US-A-3 161 670, US-A-4 532 365 y WO 97/36849. También se describen métodos adecuados en EPA-0 293 224, EP-A-0 253 409, DE-A 44 31 957, DE 195 08 532 o DE-A 41 32 263, donde particularmente se prefieren los métodos que trabajan con gases de dilución en la oxidación.

La oxidación de acroleína hasta ácido acrílico se puede realizar tal como se describe en WO 00/39065 por medio de un reactor de lecho fluidizado.

# ES 2 276 808 T3

La oxidación de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico también se puede realizar con el reactor de placas de intercambio de calor tal como se describe en DE-A 199 52 964.

Por principio también es posible oxidar propano hasta acroleína y/o ácido acrílico. En esta oxidación el propano 5 se convierte en acroleína y/o ácido acrílico en una o varias etapas mediante un catalizador adecuado. Para esto son adecuados todos los métodos conocidos a un técnico en la materia. Un método adecuado se describe por ejemplo en JP-A-10 36 311.

Para la oxidación catalizada heterogéneamente en fase gaseosa de propano hasta acroleína y/o ácido acrílico los 10 catalizadores adecuados son masas de óxidos multimetálicos de la fórmula general (I)



15 donde

$\text{M}^1 = \text{Te}$  y/o  $\text{Sb}$ ,

20  $\text{M}^2 =$  por lo menos uno de los elementos del grupo que comprende Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si y In,

$b = 0,01$  hasta 1,

25  $c = > 0$  hasta 1, preferiblemente 0,01 hasta 1 y

$d = > 0$  hasta 1, preferiblemente 0,01 hasta 1, y

30  $n =$  un número que se determina por medio de la valencia y la frecuencia de los diversos elementos en (I) para el oxígeno.

35 Las masas de óxido multimetálico que presentan una estequiometría correspondiente a la fórmula general (I), son conocidas. Confróntese, por ejemplo, EP-A-0 608 838, EP-A-0 529 853, JP-A 7-232 071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, actas ISO'99, Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi y S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A-0 767 164, Catalysis Today 49 (1999), páginas 141-153, EP-A-0 962 253, Applied Catalysis A: General 194 hasta 195 (2000), páginas 479 hasta 485, JP-A 11/169716, EP-A-0 895 809, DE-A 198 35 247, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479; WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693 y JP-A 11-263745.

40 Particularmente adecuados son los óxidos multimetálicos (I), (II) y (III) descritos a continuación.

45 En el caso de las masas de óxidos multimetálicos (I) de la formula (I)  $\text{M}^1 = \text{Te}$  y/o  $\text{Sb}$ ;  $\text{M}^2 =$  por lo menos uno de los elementos del grupo que comprende Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B y Ce;  $b = 0,01$  hasta 1;  $c = 0,01$  hasta 1;  $d = 0,01$  hasta 1; y  $n =$  un número que se determina mediante la valencia y la frecuencia de los diferentes elementos en (I) para el oxígeno.

50 Preferiblemente, la preparación de una masa de óxido multimetálico (I) se efectúa de tal manera que se somete una mezcla de fuentes de los constituyentes elementales de la masa de óxido multimetálico (I) a un tratamiento hidrotérmico, el cual separa la nueva substancia sólida que se forma y se transfiere a un óxido activo mediante tratamiento 55 térmico. Se prefiere que en la masa de óxido multimetálico (I)  $\text{M}^1 = \text{Te}$ ,  $\text{M}^2 = \text{Nb}$ ,  $b = 0,1-0,6$ ;  $c = 0,05-0,4$ ; y  $d = 0,01-0,6$ . Preferiblemente el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de 350 hasta 700°C, donde el tratamiento térmico se efectúa particularmente primero a una temperatura de 150 hasta 400°C en una atmósfera que contiene oxígeno y después a una temperatura de 350 hasta 700°C en una atmósfera de gas inerte.

55 Las estequiometrías adecuadas para las masas de óxido multimetálico (I) son aquellas que se divulgán en las publicaciones EP-A-0 608 838, WO 00/29106, JP-A 11/169716 y EP-A-0 962 253.

60 La producción hidrotérmica de masas activas de óxidos multi-metálicos se confía al técnico en la materia (confrontar, por ejemplo, Applied Catalysis A: 194 hasta 195 (2000) 479-485, Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp. 401 hasta 404, Chem. Commun., 1999, 517 hasta 518, JP-A 6/227819 y JP-A 2000/26123).

65 En particular de aquí en adelante se entiende el tratamiento térmico de una mezcla, preferiblemente estrecha, de fuentes de constituyentes elementales de la masa de óxido multimetálico deseada (I) en un contenedor a sobre-presión (autoclave) en presencia de vapor de agua que tiene una presión por encima de la atmosférica, usualmente a temperaturas en el rango de > 100°C hasta 600°C. El rango de presión se extiende en este caso de una manera típica hasta 500 atmósferas, preferiblemente hasta 250 atmósferas. Se pueden emplear también temperaturas por encima de 600°C y presiones de vapor de agua por encima de 500 atmósferas, lo cual es sin embargo poco conveniente desde el punto de vista de aplicación técnica. Con ventaja particular se efectúa el tratamiento hidrotérmico en tales condiciones

## ES 2 276 808 T3

en las cuales coexisten el vapor de agua y el agua líquida. Esto es posible en un rango de temperaturas de > 100°C hasta 374,15°C (temperatura crítica del agua) usando la presión correspondiente. Las cantidades de agua se miden en este caso de manera conveniente de modo que la fase líquida pueda albergar la cantidad total de las substancias de salida en suspensión y/o solución.

5

Sin embargo también es posible un modo de método tal en el cual la mezcla estrecha de los compuestos de salida que absorbe completamente la cantidad de agua líquida que se encuentra en equilibrio con el vapor de agua.

De manera ventajosa se efectúa el tratamiento hidrotérmico a temperaturas de > 100 hasta 300°C, preferiblemente a temperaturas de 150 hasta 250°C (por ejemplo 160 hasta 180°C). Con respecto a la suma de agua y fuentes de constituyentes elementales de la masa deseada de múltiples óxidos metálicos (I), la porción de peso de los últimos alcanza en el autoclave por lo general mínimo 1% en peso. Usualmente, la porción de peso mencionada no está por encima de 90%. Típicamente las porciones de peso de 3 hasta 60, o bien de 5 hasta 30% en peso, con frecuencia de 5 hasta 15% en peso.

15

Durante el tratamiento hidrotérmico se puede agitar como también no agitar. Para la variante de producción hidrotérmica se toman en consideración en calidad de compuestos de salida (fuentes) particularmente todos aquellos que al calentar a sobre presión con agua pueden formar óxidos y/o hidróxidos. Se pueden usar también en calidad de compuestos de partida para la producción hidrotérmica óxidos y/o hidróxidos de los constituyentes elementales ya sea en combinación o exclusivamente. Por lo general las fuentes se emplean en forma de partículas finas.

20 Fuentes adecuadas para el elemento Mo son por ejemplo los óxidos de molibdeno como trióxido de molibdeno, molibdato como tetrahidrato - heptamolibdato de amonio, y halogenuros de molibdeno como cloruro de molibdeno.

25 Adecuados para el elemento V a usarse como compuestos de partida son por ejemplo acetilacetonato de vanadio, vanadatos como metavanadato de amonio, óxidos de vanadio como pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), halogenuros de vanadio como tetracloruro de vanadio ( $VCl_4$ ) oxihalogenuros de vanadio como  $VOCl_3$ . De manera conveniente en calidad de compuestos de vanadio se co-emplean aquellos que contienen el vanadio en el grado de oxidación +4.

30 En calidad de fuentes para el elemento telurio sirven los óxidos de telurio como el dióxido de telurio, el telurio metálico, los halogenuros de telurio como  $TeCl_2$ , pero también ácidos de telurio como ácido ortotelúrico  $H_6TeO_6$ .

35 Compuestos ventajosos de partida de antimonio son halogenuros de antimonio, como  $SbCl_3$ , óxido de antimonio como trióxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ), ácidos de antimonio como  $HSb(OH)_6$ , pero también sales de óxido de antimonio, como sulfato de óxido de antimonio ( $SbO_2SO_4$ ). Fuentes adecuadas de niobio son por ejemplo óxidos de niobio como pentóxido de niobio ( $Nb_2O_5$ ), halogenuro de óxido de niobio como  $NbOCl_3$ , halogenuro de niobio como  $NbCl_5$ , pero también compuestos complejos de niobio y ácidos carboxílicos y/o dicarboxílicos orgánicos como por ejemplo oxalatos y alcoholatos. Se toman en consideración también como fuentes de niobio las soluciones que contienen Nb usadas en EP-A-0 895 809.

40

40 Con respecto a todos los otros posibles elementos  $M_2$  se toman en consideración como compuestos de partida adecuados ante todo sus halogenuros, nitratos, formiatos, oxalatos, acetatos, carbonatos e/o hidróxidos. Compuestos de partida adecuados son muchas veces sus oxo-compuestos, como por ejemplo wolframatos o sus ácidos derivados. Con frecuencia se emplean como compuestos de partida también sales de amonio.

45

45 Además, también se toman en consideración como compuestos de partida polianiones del tipo Anderson, como se usaron por ejemplo en Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 y por ejemplo en Applied Catalysis A: General 194-195 (2000) 479-485 para la producción de óxidos multi-metálicos (I) adecuados, o bien se divultan en la literatura secundaria citada allí. Otra fuente bibliográfica para polianiones del tipo Anderson es Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 1999, pp. 401 hasta 404.

55 Otros polianiones adecuados como compuestos de partida son por ejemplo aquellos del tipo Dawson o del tipo Keggin. Preferiblemente se usan aquellos compuestos de partida que se transforman en sus óxidos a altas temperaturas ya sea en presencia o exclusión de oxígeno, eventualmente liberando compuestos gaseosos.

55

55 El tratamiento hidrotérmico dura por lo general desde unas pocas horas hasta algunos días. La duración típica es de 48 horas. Según la técnica de aplicación es conveniente recubrir por dentro con teflón la autoclave que se usa para el tratamiento hidrotérmico. Previo al tratamiento hidrotérmico el autoclave se puede evacuar, eventualmente incluyendo la mezcla acuosa contenida. Después se puede llenar con gas inerte ( $N_2$ , gas noble) antes de elevar la temperatura. 60 Ambas medidas pueden también omitirse. La mezcla gaseosa se puede lavar adicionalmente con gas inerte antes de un tratamiento hidrotérmico para volverla inerte. Los gases inertes mencionados antes también pueden usarse adicionalmente según la técnica de aplicación de manera conveniente, para ajustar presión sobre-atmosférica en la autoclave aún antes del tratamiento hidrotérmico. El tratamiento requerido del sólido separado en el curso del tratamiento hidrotérmico, acabado de formar luego de finalizar el tratamiento hidrotérmico (después de finalizar el tratamiento térmico el autoclave puede enfriarse brusca o lentamente hasta la temperatura ambiente; esto último significa un tiempo más largo que de por sí se puede omitir) se puede realizar convenientemente a una temperatura de 350 hasta 700°C, con frecuencia a una temperatura de 400 hasta 650°C, o bien 400 hasta 600°C. Puede efectuarse tanto en una atmósfera oxidante, reductora como también inerte. Como atmósfera oxidante se puede considerar por ejemplo el aire, aire

## ES 2 276 808 T3

enriquecido con oxígeno o aire empobrecido de oxígeno. Preferiblemente, el tratamiento térmico se efectúa en atmósfera inerte, o sea por ejemplo en oxígeno molecular y/o gas noble. Obviamente el tratamiento hidrotérmico se puede efectuar también al vacío.

5 Si el tratamiento hidrotérmico se efectúa en atmósfera gaseosa, ésta puede ser constante o fluir.

En total el tratamiento hidrotérmico puede durar hasta 24 horas o más.

10 Preferentemente el tratamiento térmico se efectúa primero en una atmósfera oxidante (que contiene oxígeno), por ejemplo aire, a una temperatura de 150 hasta 400°C o bien 250 hasta 350°C. En empalme con esto, el tratamiento térmico continúa de manera conveniente en gas inerte a temperaturas desde 350 hasta 700°C o bien 400 hasta 650°C o 400 hasta 600°C. El tratamiento térmico del precursor de catalizador generado hidrotérmicamente también se puede efectuar de tal manera que la masa de precursor de catalizador primero se convierte en tabletas, después se trata térmicamente y a continuación se fracturan en gravilla.

15 15 Por técnica de aplicación de manera conveniente el sólido obtenido en el marco del tratamiento hidrotérmico se fractura en pedazos para el tratamiento térmico que sigue a continuación.

20 20 Para la producción de masa de óxido multi-metálico (I) se usan compuestos de partida iguales que para una producción convencional de óxidos multimetálicos (I) y el tratamiento térmico de la mezcla de secado, generada de manera convencional, se realiza de igual manera que el tratamiento térmico del sólido obtenido hidrotérmicamente; las masas de óxido multi-metálico (I) tienen por lo general una mas alta selectividad de formación de ácido acrílico así como una actividad más alta con respecto a la oxidación catalizada heterogéneamente de propano hasta ácido acrílico en condiciones iguales.

25 25 Las masas de óxidos multi-metálicos (I) se pueden usar como tales (por ejemplo triturados hasta polvo o gravilla) o moldearlos en cuerpos moldeados. En ese caso el lecho de catalizador puede ser tanto un lecho sólido, un lecho móvil o un lecho fluidizado.

30 30 El difractograma de rayos X de las masas de óxido multimetálico (I) corresponde por lo general esencialmente a aquellos divulgados en EP-A-0 529 853, DE-A 198 35 247 y EP-A-0 608 838.

35 Las masas de óxidos multimetálicos (I) se pueden usar también en forma diluida con materiales finamente particulados, por ejemplo coloidales, como dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido circonio, óxido de niobio.

40 40 La proporción de masa de dilución puede en ese caso ser de hasta 9 (diluyente) : 1 (masa activa). O sea las proporciones de masa de dilución son también 6 (diluyente) : 1 (masa activa) y 3 (diluyente) : 1 (masa activa). La incorporación de los diluyentes puede efectuarse antes y/o después de la calcinación. Por lo general la incorporación del diluyente se efectúa antes del tratamiento hidrotérmico. Si la incorporación se efectúa antes de la calcinación, el diluyente debe seleccionarse de tal modo que se mantenga esencialmente como tal durante la calcinación. Igual es válido con respecto al tratamiento hidrotérmico en una incorporación antes de la realización de la misma. Esto se da por lo general en caso de óxidos calcinados a una temperatura correspondientemente alta.

45 45 Además, los catalizadores adecuados para la oxidación de propano son masas de óxido multi-metálicos (II) los cuales presentan la fórmula (I) indicada arriba y cuyo difractograma de rayos X tiene reflejos de difracción  $h$ ,  $i$  y  $k$ , cuyos puntos culminantes yacen en los grados de difracción ( $2\theta$ ) 22,2 0,4° ( $h$ ), 27,3 0,4° ( $i$ ) y 28,2 0,4° ( $k$ ), donde el reflejo de difracción  $h$  dentro del difractograma de rayos X es el más fuerte de intensidad asimismo tiene un ancho de valor medio de máximo 0,5°; la intensidad  $P_i$  del reflejo de difracción  $i$  y la intensidad  $P_k$  del reflejo de difracción  $k$  cumplen la relación  $0,65 \leq R \leq 0,85$ , en la cual  $R$  se define por la proporción de intensidad definida por la fórmula

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

50 y  
55

- el ancho de valor medio del reflejo de difracción  $i$  y del reflejo de difracción  $k$  es cada uno de  $\leq 1^\circ$ .

Preferiblemente es válido  $0,67 \leq R \leq 0,75$  y muy particularmente preferido es  $R = 0,70$  hasta  $0,75$  o bien  $R = 0,72$ .

60 60 Se prefiere el uso de masas de óxido multimetálico (II) con  $M_1 = Te$ . Además, tales masas de óxido multimetálico son ventajosas en las que (II)  $M_2 = Nb, Ta, W$  y/o Titan. Preferiblemente  $M_2 = Nb$ .

65 65 El coeficiente estequiométrico  $b$  de las masas de óxido multi-metálico (II) es ventajosamente de 0,1 hasta 0,6. De manera correspondiente el rango preferido para el coeficiente estequiométrico  $c$  va de 0,01 hasta 1 o bien de 0,05 hasta 0,4 y valores ventajosos para  $d$  llegan desde 0,01 hasta 1 o bien 0,1 hasta 0,6. Particularmente ventajosas son aquellas masas de óxido multi-metálico (II) en las cuales los coeficientes estequiométricos  $b$ ,  $c$  y  $d$  yacen simultáneamente en los rangos preferidos ya mencionados. Otras estequiométrias adecuadas para las masas de óxidos multi-metálicos (II) son aquellas divulgadas en el estado de la técnica ya citado, particularmente en JP-A 7-53448.

## ES 2 276 808 T3

Un método dirigido para la producción de masas de óxido multimetálico (II) divulga por ejemplo JP-A11-43314, en la cual las masas de óxido multi - metálico (II) se recomiendan como catalizadores para la oxideshidrogenación de etano a eteno.

5      Despues se produce de una manera conocida en sí, divulgada en la publicación citada del estado de la técnica, una masa de óxido multi-metálico de la fórmula (I) que es una mezcla de la fase i y de otras fases (por ejemplo de la fase k). En esta mezcla la porción de la fase i puede por ejemplo elevarse seleccionando las otras fases, por ejemplo la fase k, bajo el microscopio, o lavando la masa de óxido multimetálico con líquidos adecuados. En calidad de tales líquidos se toman en consideración soluciones acuosas de ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico y ácido tartárico), de ácidos inorgánicos (por ejemplo ácido nítrico), alcoholes y soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. Además la JP-A7-232071 divulga también un método para la producción de masas de óxido multi-metálico (II).

15     Las masas de óxido multi-metálico (II) se obtienen de manera productiva según DE-A 198 35 247. Despues, a partir de fuentes apropiadas de sus constituyentes elementales, se genera una mezcla seca lo más íntima posible, preferiblemente finamente particulada y se trata a temperaturas desde 350 hasta 700°C o bien 400 hasta 650°C ó 400 hasta 600°C. El tratamiento térmico puede efectuarse en atmósfera tanto oxidante, reductora como también inerte. En calidad de atmósfera oxidante se toma en consideración aire, por ejemplo, aire enriquecido con oxígeno o aire empobrecido de oxígeno. Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza en atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno 20 molecular y/o gas noble. Usualmente el tratamiento térmico se efectúa a presión normal (1 atmósfera). Obviamente el tratamiento térmico también se puede llevar a cabo al vacío o a sobre presión.

25     Si el tratamiento térmico se efectúa en atmósfera gaseosa, ésta puede estar permanente o fluir. En total el tratamiento térmico puede durar hasta 24 horas o más.

25     Preferiblemente el tratamiento térmico se efectúa primero en atmósfera oxidante (que contiene oxígeno), por ejemplo aire, a una temperatura de 150 hasta 400°C o bien 250 hasta 350°C. En empalme con esto continúa el tratamiento térmico de manera conveniente en un gas inerte a temperaturas de 350 hasta 700°C o bien 400 hasta 650°C ó 400 hasta 600°C. El tratamiento térmico se puede efectuar también de modo que la masa de precursor de catalizador antes de su tratamiento térmico primero (eventualmente después de pulverizarlo) se convierta en tabletas (eventualmente con adición de 0,5 hasta 2% en peso de grafito finamente particulado), luego se trata térmicamente y posteriormente se fractura de nuevo a gravilla. Las mezclas íntimas de los compuestos de partida en el marco de la producción de masas de óxido multi-metálico (II) pueden efectuarse en forma seca o mojada. Si se efectúa en forma seca, los compuestos de partida se usan de manera conveniente como polvos finamente particulados y después de la mezcla y eventual compactación, se someten a calcinación (tratamiento térmico). Preferiblemente, la mezcla íntima se produce en forma mojada. En tal caso, usualmente los compuestos de partida se mezclan unos con otros en forma de una solución y/o suspensión acuosa. Después la masa acuosa se seca y después de secar se calcina. De manera conveniente se trata en el caso de una masa acuosa de una solución acuosa o de una suspensión acuosa. Preferiblemente, el proceso de secado se efectúa directamente en conexión con la producción de la mezcla acuosa y mediante secado de aspersión (las temperaturas de salida alcanzan por lo general 100 hasta 150°C; el secado por aspersión puede llevarse a cabo en corriente continua o a contracorriente), lo cual condiciona una mezcla particularmente íntima, ante todo si se trata, en el caso de la masa acuosa secada por aspersión, de una solución o suspensión acuosa.

45     Como fuente o compuestos de partida para la masa de óxido multimetálico (II) son adecuados los compuestos descritos para las masas de óxido multi metálico (I).

50     Las masas de óxido multimetálico (II) pueden moldearse así mismo en cuerpos moldeado y como tales utilizarse. El moldeamiento de las masas de óxido multimetálico (II) puede por ejemplo efectuarse colocándolo sobre un soporte, como se describe más abajo para el catalizador (III), o mediante extrusión y/o fabricación de tabletas tanto de masa de óxido multimetálico (II) en forma de partículas finas como también de masa precursora en partículas finas de una masa de óxido multimetálico (II).

55     De manera igual que las masas de óxido multi-metálico (I), las masas de óxido multimetálico (II) también se puede usar en forma diluida con materiales de partículas finas.

55     La geometría que se considera consiste tanto de esferas, cilindros llenos y cilindros huecos (anillos). La expansión longitudinal de la geometría mencionada alcanza en tal caso por lo general de 1 hasta 10 mm. En caso de cilindros, su longitud alcanza preferiblemente de 2 hasta 10 mm y su diámetro interno de 4 hasta 10 mm. En el caso de anillos el grosor de pared está, además, entre 1 hasta 4 mm. Catalizadores llenos en forma de anillo adecuados pueden tener una longitud de 3 hasta 6 mm, un diámetro exterior desde 4 hasta 8 mm y un grosor de pared de 1 hasta 2 mm. Es posible sin embargo también una geometría de anillo lleno de catalizador de 7 mm x 3 mm x 4 mm ó de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interno).

65     La definición de la intensidad de un reflejo de difracción en el difractograma de rayos X se refiere actualmente a la definición formulada en DE-A 198 35 247, así como en DE-A 100 51 419 y DE-A 100 46 672.

O sea, A1 designa el punto culminante de un reflejo 1 y B1 designa en la línea del difractograma examinada a lo largo del eje de intensidad perpendicular al eje  $2\theta$  al mínimo que sobresale más cercano (los hombros de reflejo que

presentan mínimos quedan sin tomarse en cuenta) a la izquierda del punto culminante A1 y B2 de manera correspondiente al mínimo sobresaliente más cercano a la derecha del punto culminante A1 y C1 designa un punto en el que una recta perpendicular al eje 26 del punto culminante A corta una recta que une los puntos B1 y B2, luego la intensidad del reflejo 1 es la longitud del segmento de recta A1C1, que se extiende desde el punto culminante A1 hasta el punto 5 C1. La expresión "mínimo" significa en este caso un punto en el que el gradiente de pendiente de una tangente trazada a la curva en un área de base del reflejo 1 pasa de un valor negativo a un valor positivo, o un punto en el cual el gradiente de pendiente va frente a cero, en donde para ajustar el gradiente de pendiente se emplean las coordenadas del eje  $2\theta$  y del eje de intensidad.

10 El ancho de valor medio es actualmente de manera correspondiente la longitud del segmento de recta que se obtiene entre los dos puntos de corte H1 y H2, si se traza en la mitad del segmento de recta A1C1 una paralela al eje  $2\theta$ , donde H1, H2 significan respectivamente el primer punto de corte de estas paralelas con la línea previamente definida del difractograma de rayos X, a derecha e izquierda de A1.

15 Una realización a manera de ejemplo de la determinación del ancho de valor medio y de la intensidad muestra también la figura 6 en DE-A 100 46 672.

20 Junto a los reflejos de difracción h, i y k el difractograma de rayos X de las masas de óxido multi metálico (II) catalíticamente activas por lo general contiene otros reflejos de difracción cuyos puntos culminantes están en los siguientes ángulos de difracción ( $2\theta$ ):

$$9,0 \pm 0,4^\circ \text{ (l),}$$

$$6,7 \pm 0,4^\circ \text{ (o),}$$

25

y

$$7,9 \pm 0,4^\circ \text{ (p).}$$

30 Es ventajoso si el difractograma de rayos X de las masas de óxido catalíticamente activas de la fórmula general (I) adicionalmente contiene un reflejo de difracción cuyo punto culminante está en el siguiente ángulo de difracción ( $2\theta$ ):

35  $45,2 \pm 0,4^\circ \text{ (q).}$

Con frecuencia el difractograma de rayos X de las masas de óxido metálico (II) contiene también los reflejos 29,2 0,4° (m) y 35,4 0,4° (n).

40 La masa de óxido multi metálico (II) puede ser tal que su difractograma de rayos X no presente un reflejo de difracción con la situación de punto culminante  $2\theta = 50,0 0,3^\circ$ ; o sea, ser tal que no contenga una fase k.

45 La masa de óxido multimetalico (II) puede sin embargo contener también fase k, donde su difractograma de rayos X por lo general contiene aún otro reflejo de difracción, cuyos puntos culminantes están en los siguientes ángulos de difracción ( $2\theta$ ):

$$36,2 \pm 0,4^\circ$$

y

50  $50,0 \pm 0,4^\circ.$

Si se agrega al reflejo de difracción h la intensidad 1000, es ventajoso; si los reflejos de difracción i, l, m, n, o, p, q en igual escala de intensidad presentan las siguientes intensidades:

55 i: 5 hasta 95, con frecuencia 5 hasta 80, parcialmente 10 hasta 60;

l: 1 hasta 30;

60 m: 1 hasta 40;

n: 1 hasta 40;

o: 1 hasta 30;

65 p: 1 hasta 30 y

q: 5 hasta 60.

## ES 2 276 808 T3

Si el difractograma de rayos X contiene los reflejos de difracción adicionales ya mencionados, el ancho de valor medio de los mismos es por lo general  $\leq 1^\circ$ .

- Todos los datos actuales relacionados con un difractograma de rayos X se refieren a un difractograma de rayos X generado usando una radiación de Cu-K $\alpha$  en calidad de radiación X (difractómetro Siemens Theta-Theta D-5000, tensión de tubos: 40 kV, corriente de tubos: 40 mA, diafragma de apertura V20 (variable), diafragma de radiación difusa V20 (variable), diafragma de monocromador secundario (0,1 mm), diafragma de detector (0,6 mm), intervalo de medición ( $2\theta$ ): 0,02°, tiempo de medición por paso: 2,4 s, detector: tubo de número de centelleo).
- 10 La superficie específica de masas de óxido multimetalico (II) alcanza varias veces 1 hasta 30 m<sup>2</sup>/g (superficie BET, nitrógeno).

En calidad de catalizador para la oxidación de propano es adecuado también un catalizador (III), que consiste en un cuerpo de soporte y una masa de óxido, de la fórmula (I) mencionada arriba, catalíticamente activa colocada sobre la superficie del cuerpo de soporte o vehículo.

15 Se prefiere el uso de masas de óxido de la fórmula (I) con  $M_1 = Te$ . Además es ventajoso si  $M_2 = Nb, Ta, W$  y/o Titan. Preferiblemente  $M_2 = Nb$ .

20 El coeficiente estequiométrico b de las masas de óxido de la fórmula general (I) alcanza ventajosamente en el catalizador (III) 0,1 hasta 0,6. De manera correspondiente el rango preferido para el coeficiente estequiométrico c alcanza desde 0,01 hasta 1, o bien 0,05 hasta 0,4 y los valores favorables para d alcanzan de 0,01 hasta 1 o bien de 0,1 hasta 0,6. Masas de óxido particularmente favorables son aquellas en las cuales los coeficientes estequiométricos b, c y d están simultáneamente en los rangos preferidos mencionados.

25 Otras estequiométrias adecuadas para las masas de óxido de la fórmula general (I) son aquellas que se divultan en las publicaciones ya mencionadas arriba, particularmente en EP-A-0 608 838, WO 00/29106, JP-A 11/169716 y EP-A-0 962 253.

30 Para la producción del catalizador (III) se prefiere particularmente también la aplicación sobre un cuerpo soporte de la arriba descrita masa de óxido multi metálico (II) como la masa de óxido de la fórmula (I).

35 Los cuerpos de soporte o vehículos son preferiblemente químicamente inertes, o sea que no se incorporan esencialmente al proceso de oxidación catalítica en fase gaseosa del propano al ácido acrílico. En calidad de material para los vehículos se toman en consideración el óxido de aluminios, dióxido de silicio, silicatos como arcilla, caolín, esteatita, piedra pómex, silicato de aluminio y silicato de magnesio, carburo de silicio, dióxido de circonio y dióxido de torio.

40 La superficie del vehículo puede ser tanto lisa como rugosa. Con ventajas la superficie del vehículo es áspera, puesto que una elevada aspereza de superficie por lo general condiciona una elevada adhesividad de la caparazón de la masa activa aplicada.

45 Con frecuencia la aspereza de superficie Rz del vehículo se encuentra en el rango de 5 hasta 200 Pm, a menudo en el rango de 20 hasta 100 Pm (determinado según DIN 4768 Hoja 1 con un "Verificador Hommel para DIN-ISO magnitudes de medida de superficie" de la empresa Hommelwerke, DE).

50 Además el vehículo puede ser poroso o no poroso. De manera conveniente el vehículo no es poroso (el volumen total de los poros con relación al volumen del vehículo es de  $\leq 1\%$  en volumen).

55 El grosor de la capa activa de masa de óxido que se encuentra sobre la capa del catalizador se encuentra usualmente en 10 hasta 1000 mm. Puede también alcanzar 50 hasta 700 Pm, 100 hasta 600 Pm ó 300 hasta 500 Pm ó 150 hasta 400 Pm. Grosores de capa posibles son también 10 hasta 500 Pm, 100 hasta 500 Pm ó 150 hasta 300 Pm.

60 Por principio cualquier geometría del vehículo se puede tomar en consideración. Su expansión longitudinal alcanza por lo general 1 hasta 10 mm. Preferiblemente se usan sin embargo esferas o cilindros, particularmente cilindros huecos (anillos) en calidad de cuerpos de soporte o vehículos. Diámetros favorables para esferas de soporte llegan desde 1,5 hasta 4 mm. Si se usan cilindros en calidad de cuerpos soporte su longitud alcanza preferiblemente 2 hasta 10 mm y su diámetro externo preferiblemente 4 hasta 10 mm. En el caso de anillos el grosor de pared está ademáus usualmente en 1 hasta 4 mm. Vehículos en forma de anillo adecuados pueden tener una longitud de 3 hasta 6 mm, un diámetro externo de 4 hasta 8 mm y un grosor de pared de 1 hasta 2 mm. Es posible sin embargo también una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm ó de 5 mm x 3 mm x 2mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior). La producción de catalizadores (III) puede efectuarse de la manera más sencilla de modo que se moldean las masas activas de óxido de la fórmula general (I), se pasa a una forma finamente particulada y después se aplica a la superficie del vehículo con ayuda de un aglutinante líquido. En adición a eso, la superficie del vehículo se humedece de la manera más sencilla con el aglutinante líquido y por medio de ponerlos en contacto con la masa activa de óxido de la fórmula general (I), finamente particulada, se fija una capa de la masa activa a la superficie humedecida. Después el vehículo recubierto se seca. Obviamente se puede repetir el procedimiento periódicamente para lograr un grosor de capa elevado. En este caso el cuerpo básico recubierto se convierte en un nuevo "vehículo", etc.

La fineza de la masa de óxido de fórmula general (I) catalíticamente activa que se aplica a la superficie del vehículo se ajusta al grosor de capa deseado. Para el rango de grosor de capa desde 100 hasta 500  $\mu\text{m}$  sirve por ejemplo tales polvos de masa activa de los cuales por lo menos el 50% del número total de las partículas de polvo pasan un tamiz de calibre de malla 1 hasta 20  $\mu\text{m}$  y cuya porción numérica de partículas con expansión longitudinal de 50  $\mu\text{m}$  alcanza 5 menos del 10%. Por lo general la distribución de las expansiones longitudinales de las partículas de polvo corresponde a una distribución de Gauss condicionada a la producción.

Para una realización a escala técnica del método de recubrimiento descrito se recomienda por ejemplo la aplicación del principio de método divulgado en DE-A 29 096 71. O sea, los vehículos por revestir se presentan preferiblemente en un contenedor giratorio rotante (por ejemplo plato giratorio o tambor para hacer grageas) inclinado (el ángulo de inclinación está por lo general entre  $\geq 0^\circ$  y  $\leq 90^\circ$ , la mayoría de veces  $\geq 30^\circ$  y  $\leq 90^\circ$ ; el ángulo de inclinación es el ángulo del eje promedio del contenedor rotante frente a la horizontal). El contenedor rotatorio conduce por ejemplo los vehículos esféricos o cilíndricos a dos dispositivos dosificadores dispuestos a una distancia determinada uno después de otro. El primero de ambos dispositivos dosificadores corresponde convenientemente a una tobera (por ejemplo, una 10 tobera de aspersión accionada con aire comprimido), a través de la cual los vehículos girando en el plato giratorio se aspergen con el aglutinante líquido y se humedecen de manera controlada. El segundo dispositivo dosificador se 15 encuentra por fuera del cono de aspersión del aglutinante líquido que se asperge y sirve para alimentar la masa activa de óxido finamente particulada (por ejemplo por un conducto del agitador o un tornillo sin fin para el polvo). Las esferas soporte humedecidas de manera controlada recogen el polvo de la masa activa suministrada, la cual se compacta en 20 una capa relacionada por medio del movimiento rotatorio sobre la superficie externa de, por ejemplo, un vehículo cilíndrico o esférico.

Según la necesidad, el cuerpo de soporte o vehículo recubierto básicamente de ese modo recorre en el curso de las 25 rotaciones siguientes de nuevo las toberas de aspersión humedeciéndose de manera controlada para poder recoger otra capa de masa activa de óxido en el curso de su movimiento continuo, etc. (no se requiere un secado intermedio por lo general). Las masas activas de óxido, particuladas finamente y el aglutinante líquido se suministran por lo general continuamente y simultáneamente.

La eliminación del aglutinante líquido puede efectuarse después de finalizar el recubrimiento por ejemplo mediante 30 la acción de gases calientes, como  $\text{N}_2$  o aire. El método de recubrimiento provoca de manera notable una adhesión plenamente satisfactoria de las capas seguidas unas por otras y también la capa fundamental sobre la superficie del cuerpo soporte.

Es esencial para el modo de revestimiento descrito previamente que la humectación de la superficie a recubrir del 35 cuerpo soporte (o vehículo) se haga de manera controlada. Expresado brevemente esto significa que la superficie del vehículo se humecta o humidifica de manera conveniente de tal modo que la superficie absorba realmente al aglutinante líquido pero no aparezca visualmente sobre la superficie del vehículo una fase líquida como tal. Si la superficie del cuerpo soporte es demasiado húmeda, la masa catalíticamente activa de óxido, finamente particulada, se aglomera en 40 aglomerados separados, en lugar de aplicarse sobre la superficie. Datos detallados de esto se encuentran en DE-A 29 09 671.

La mencionada previamente eliminación del aglutinante líquido usado puede hacerse de manera controlada por ejemplo mediante vaporización y/o sublimación. En el caso más sencillo esto se puede hacer mediante la acción de gases calientes a una temperatura correspondiente (con frecuencia 50 hasta 300, con frecuencia 150°C). Mediante 45 la acción de gases calientes se puede lograr también solo un secado. El secado final se puede efectuar luego por ejemplo en una estufa de secado de cualquier tipo (por ejemplo desecador de banda transportadora) o en el reactor. La temperatura actuante en ese caso no debe estar por encima de la temperatura de calcinación aplicada para producir la masa activa de óxido. Obviamente el secado se puede también realizar exclusivamente en una estufa de secado.

50 En calidad de agente aglutinante para el proceso de recubrimiento se pueden usar independientemente del tipo y de la geometría del cuerpo soporte o vehículo: agua, alcoholes univalentes como etanol, metanol, propanol y butanol, alcoholes polivalentes como etilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol o glicerina, ácidos carboxílicos mono- o polivalentes como ácido propiónico, ácido oxálico, ácido masónico, ácido glutárico o ácido malélico; aminoalcoholes como etanolamina o dietanolamina así como amidas orgánicas mono- o polivalentes como formamida. Aglutinantes favorables son también soluciones que constan de 20 hasta 90% en peso de agua y 10 hasta 80% en peso de un compuesto orgánico disuelto en agua, cuyo punto de ebullición o temperatura de sublimación a presión normal (1 atm) sea  $> 100^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $> 150^\circ\text{C}$ . Ventajosamente, el compuesto orgánico se selecciona de la lista mencionada de posibles aglutinantes orgánicos. Preferiblemente la porción orgánica de las soluciones acuosas de aglutinante ya mencionados alcanza 10 hasta 50 y particularmente preferido 20 hasta 30% en peso. En calidad de componentes orgánicos se toman también en consideración monosacáridos y oligosacáridos como glucosa, fructosa, sacarosa o lactosa así como óxido polietilénico y poliacrilato.

La producción de masas de óxido activas catalíticamente de la fórmula general (I) puede efectuarse de una manera conocida de por sí como en las publicaciones citadas arriba del estado de la técnica. Osea que la producción se puede 65 efectuar tanto hidrotérmica como también del tipo y manera convencionales.

En el último caso las masas de óxido catalíticamente activas de la fórmula general (I) se obtienen generando, a partir de fuentes adecuadas de sus constituyentes elementales, una mezcla lo más estrecha posible, preferiblemente

## ES 2 276 808 T3

seca de partículas finas y tratándola térmicamente a temperaturas desde 350 hasta 700°C o bien 400 hasta 650°C ó 400 hasta 600°C. El tratamiento térmico se puede efectuar como en el caso arriba descrito de las masas de óxido multimetálico (II). Así mismo la mezcla íntima de los compuestos de partida se puede efectuar tal como se describió arriba para las masas de óxido multimetálico (II).

5

En calidad de fuentes de los constituyentes elementales sirven en el marco de la realización de la forma de producir las masas de óxido de la fórmula general (I) catalíticamente activas, descrita previamente, los compuestos de partida o fuentes descritos para el caso de las masas de óxido multimetálico (I).

10 Particularmente se prefieren catalizadores de capa que tengan en calidad de masas de óxido activas de la fórmula general (I) a las masas de óxido multi-metálico (II).

15 Para producir catalizadores de capa sirven también las masas de óxido activas de la fórmula general (I) de WO 00/29106, las cuales tienen esencialmente una estructura amorfa que se reproduce en el difractograma de rayos X en forma de reflejos de difracción muy amplios con puntos culminantes en la región del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) alrededor de 22° y alrededor de 27°.

20 También sirven las masas de óxido activas de la fórmula general (I) de EP-A-0 529 853 y de EP-A-0 608 838, que tienen en el difractograma de rayos X reflejos de difracción muy estrechas en  $2\theta$ - situación de puntos culminantes de  $22,1 \pm 0,3^\circ$ ,  $28,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $36,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $45,2 \pm 0,3^\circ$  y  $50,0 \pm 0,3^\circ$ .

25 La producción de catalizadores de capa puede efectuarse no sólo mediante aplicación de las masas de óxido activas de la fórmula general (I) terminadas molidas finamente sobre la superficie del cuerpo soporte sino que en lugar de las masas de óxido se puede también aplicar una masa de precursor de las mismas a la superficie del soporte (usando iguales métodos de recubrimiento y aglutinantes) y realizarse la calcinación después del secado del cuerpo soporte recubierto. En calidad de una masa de precursor en forma de partículas finas se puede tomar en consideración aquella masa que se obtiene a partir de fuentes de los constituyentes elementales de la masa de óxido activa deseada de la fórmula general (I) generando primero una mezcla seca lo mas estrecha posible, preferiblemente en forma de partículas finas (por ejemplo mediante secado por aspersión de una suspensión o solución de las fuentes) y tratando térmicamente (pocas horas) esta mezcla seca en partículas finas (eventualmente después de volverla tabletas y añadiéndole desde 0,5 hasta 2% en peso de grafito en partículas finas) a una temperatura de 150 hasta 350°C, preferiblemente 250 hasta 350°C en una atmósfera oxidante (que contenga oxígeno), por ejemplo aire, y al final sometiéndola según la necesidad a una molienda. Después del revestimiento del cuerpo soporte con la masa de precursor se calcina entonces preferiblemente en atmósfera de gas inerte (todas las otras atmósferas también se toman en consideración) a temperaturas de 360 hasta 350°C 700°C o bien 400 hasta 650°C ó 400 hasta 600°C.

40 Las masas de óxido multimetálico (II) descritas arriba o los catalizadores (III) con la masa de óxido multimetálico (II) se pueden usar en calidad de masas de óxido catalíticamente activas así mismo para la oxidación de propeno. En este caso el propeno en presencia de propano puede oxidarse. Si el propano se usa como gas de dilución, puede así mismo oxidarse parcialmente hasta ácido acrílico.

45 La realización de la oxidación de propano no está sujeta a restricciones. Puede llevarse a cabo según todos los métodos conocidos para el técnico en la materia. Por ejemplo puede trabajarse según el método descrito en EP-A-0 608 838 o WO 00/29106. Es decir, si se carga un gas B con el catalizador a temperaturas de reacción de por ejemplo 200 hasta 550°C o de 230 hasta 480°C o bien 300 hasta 440°C en el paso (d), se puede tener por ejemplo la siguiente composición:

1 hasta 15, preferiblemente 1 hasta 7% en volumen de propano,  
50 44 hasta 99% en volumen de aire y  
0 hasta 55% en volumen de vapor de agua.

55 En calidad de otra posible composición de la mezcla gaseosa introducida al paso (d) para la producción del gas B se toman en consideración:

70 hasta 95% en volumen de propano,  
60 5 hasta 30% en volumen de oxígeno molecular y  
0 hasta 25% en volumen de vapor de agua.

65 Para la realización de la oxidación de propano sirven los reactores de placas de intercambio de calor descritos en DE-A 199 52 964. Así mismo se puede realizar una oxidación de propano según los métodos descritos en DE-A 198 37 517, DE-A 198 37 518, DE-A 198 37 519 y DE-A 198 37 520.

La mezcla de productos gaseosos que sale de la oxidación de propeno como paso (d) del método de la invención no consiste exclusivamente del producto objetivo acroleína y/o ácido acrílico, sino que esencialmente por lo general está

# ES 2 276 808 T3

compuesto de acroleína y/o ácido acrílico, oxígeno molecular, propano, propeno, nitrógeno molecular no convertidos, vapor de agua surgido en calidad de producto secundario y/o co-utilizado como gas de dilución, óxidos de carbono en calidad de productos secundarios y/o cutilizados como gas de dilución, así como cantidades mínimas de aldehídos inferiores, hidrocarburos y otros gases inertes de dilución.

5 El producto objetivo acroleína y/o ácido acrílico puede separarse de la mezcla de productos gaseosos de una manera conocida de por sí, como por ejemplo mediante separación azeotrópica, destilación fraccionada (con o sin solvente) o cristalización. Por ejemplo son adecuadas una condensación parcial del ácido acrílico, una absorción de ácido acrílico en agua o en un solvente orgánico hidrófobo de alto punto de ebullición o una absorción de acroleína en agua o en soluciones acuosas de ácidos carboxílicos inferiores con acondicionamiento posterior del absorbido. De manera alternativa la mezcla de productos gaseosos puede condensarse de manera fraccionada, confróntese por ejemplo EP-10 A-0 117 146, DE-A 43 08 087, DE-A 43 35 172, DE-A 44 36 243, DE-A 199 24 532 así como DE-A 199 24 533.

15 En un diseño particularmente preferido del método según la invención, después de la realización del paso (d) se recicla el propano y/o propeno no convertido después de la separación del producto obtenido de la mezcla gaseosa restante, según el paso (b) y (c), de vuelta al paso (d).

20 En el caso de la mezcla gaseosa A usada en el paso (b) del método de la invención se trata también de una mezcla gaseosa que tiene la composición de una mezcla gaseosa que se puede obtener mediante deshidrogenación catalítica de propano hasta propeno. En este caso la deshidrogenación se efectúa de manera oxidativa, es decir con suministro 25 de oxígeno, o sin suministro de oxígeno, particularmente en lo esencial sin suministro de oxígeno. Al deshidrogenar con suministro de oxígeno se pueden distinguir dos casos. En un caso se oxida todo el hidrógeno formado por medio de un exceso de oxígeno de modo que el gas del producto ya no contiene hidrógeno, aunque sí el exceso de oxígeno. (Deshidrogenación oxidativa). En el segundo caso se suministra sólo tanto oxígeno como para cubrir la entalpía de la reacción, de modo que en el gas producto no esté contenido oxígeno alguno, aunque sí hidrógeno (tratamiento autotérmico). La deshidrogenación de propano se puede realizar catalíticamente u homogénea (no catalíticamente).

30 Una deshidrogenación de propano según el paso (a) puede realizarse tal como se describe en DE-A 33 13 573 y EP-A-0 117 146.

35 La deshidrogenación puede en principio realizarse como una deshidrogenación oxidante catalizada homogénea y/o heterogénea de propano a propeno con oxígeno molecular.

40 Estas primeras etapas de reacción se estructuran como una deshidrogenación homogénea; luego, ésta se puede realizar por principio tal como se describe, por ejemplo, en las publicaciones US-A-3 798 283, CN-A-1 105 352, Applied Catalysis, 70(2) 1991, páginas. 175-187, Catalysis Today 13, 1992, S. 673-678 y la solicitud DE-A-196 22 331, donde también se puede usar aire en calidad de fuente de oxígeno.

45 La temperatura de la oxihidrogenación homogénea se selecciona de manera conveniente en el rango de 300 hasta 700°C, preferiblemente en el rango desde 400 hasta 600°C, particularmente se prefiere en el rango desde 400 hasta 500°C. La presión de trabajo puede alcanzar desde 0,5 hasta 100 bar, particularmente desde 1 hasta 10 bar. El tiempo de estadía es normalmente de 0,1 ó 0,5 hasta 20 segundo, preferiblemente de 0,1 ó 0,5 hasta 5 segundos. En calidad de reactor se puede usar por ejemplo una estufa de tubo o un reactor de haz de tubos, como por ejemplo una estufa de tubo en contracorriente con gas residual en calidad de vehículo de calor o un reactor de haz de tubos con sales fundidas como vehículo de calor. La proporción de propano a oxígeno en la mezcla de salida alcanza preferiblemente 0,5: 1 hasta 40:1, particularmente entre 1:1 hasta 6:1, más fuertemente preferido entre 2:1 hasta 5:1. La mezcla de salida puede comprender también otros componentes, esencialmente inertes, como agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, gases nobles y/o propeno, donde en este caso se puede tratar de componentes que se pueden reciclar. Actualmente, los componentes que se reciclan a la etapa (b) se denominan en general como gas circulante.

50 La deshidrogenación de propano se estructura como una oxideshidrogenación catalizada heterogénea, luego se puede realizar en principio tal como se describe, por ejemplo, en las publicaciones US-A 4 788 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993) 566, Z. Huang, Shiyu Huagong, 21 (1992) 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-55 A 4 341 664, J. of Catalysis 167, 560-569 (1997), J. of Catalysis 167, 550-559 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996) 265-275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10 (1991), 181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14-18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993), 111-130, J. of Catalysis 148, 56-67 (1994), V. Cortés Corberán y S. Vic Bellón (Ed.), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., pp. 305-313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney y J.E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., p. 375 y siguientes. En este caso en calidad de fuente de oxígeno también se puede usar aire. Preferiblemente la fuente de oxígeno tienen por lo menos 90% molar de oxígeno, más fuertemente preferido 95% molar de oxígeno con respecto a 100% molar de la fuente de oxígeno.

65 Para la oxideshidrogenación heterogénea los catalizadores adecuados no están sujetos a restricción alguna. Son adecuados todos los catalizadores de oxideshidrogenación conocidos para el técnico en este campo que estén en la capacidad de oxidar propano a propeno. Particularmente se pueden utilizar todos los catalizadores de oxideshidrogenación mencionados en las publicaciones mencionadas previamente. Los catalizadores preferidos comprenden por ejemplo catalizadores de oxideshidrogenación que comprenden óxidos de MoNb o piro fosfato de vanadio respecti-

## ES 2 276 808 T3

vamente con promotor. Un ejemplo de un catalizador particularmente bien adecuado es un catalizador que contiene un óxido de mezcla de metales con Mo, V, Te, O y X en calidad de componentes esenciales, donde X es por lo menos un elemento seleccionado de niobio, tantalio, wolframio, titanio, aluminio, circonio, cromo, manganeso, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, platino, antimonio, bismuto, boro, indio y cerio. Además, catalizadores de oxideshidrogenación adecuados son las masas de óxido multimetálico o bien catalizadores A de DE-A-197 53 817, donde las masas de óxido multimetálico o bien catalizadores A, mencionados como preferidos en la publicación previamente mencionada, son muy particularmente favorables. Es decir, en calidad de masas activas se toman en consideración particularmente masas de óxido multimetálico (IV) de la fórmula general IV



Donde

15  $M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn y/o Cu,}$

$M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn y/o La,}$

20  $a = 0,5-1,5$

$b = 0-0,5$

así como

25  $x = \text{un número que se determina por medio de la valencia y la frecuencia de los diferentes elementos en (IV) para oxígeno.}$

En principio las masas activas (IV) adecuadas pueden producirse de una manera más sencilla generando, a partir de fuentes adecuadas de sus constituyentes elementales, una mezcla seca lo más estrecha posible, preferiblemente de 30 partículas finas, compuesta de acuerdo con su estequiometría y calcinándola a temperaturas desde 450 hasta 1000°C. En calidad de fuentes para los constituyentes elementales de las masas activas de óxido multimetálico (IV) se toman en consideración aquellos compuestos como óxidos y/o compuestos que mediante calentamiento, por lo menos en ausencia de oxígeno, son capaces de transformarse en óxidos. En este caso se trata ante todo de halogenuros, nitratos, 35 formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, sales complejas de amonio, sales de amonio e/o hidróxidos. El mezclado estrecho de los compuestos de partida para la producción de masas de óxido multimetálico (IV) puede efectuarse en forma seca, por ejemplo como un polvo de partículas finas; o en forma mojada, por ejemplo con agua en calidad de solvente. Las masas de óxido multimetálico (IV) pueden usarse tanto en forma de polvo como también 40 moldearse en determinadas geometrías de catalizador, donde el moldeamiento se puede efectuar antes o después de la calcinación final. Se pueden utilizar catalizadores enteros o el moldeo de una masa en forma de polvo, o bien de una masa de precursor, puede también efectuarse por medio de la aplicación sobre soporte o vehículo de catalizador moldeado inerte. En calidad de materiales de soporte se pueden usar óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de circonio, carburo de silicio o silicatos usuales, porosos o no porosos, donde los cuerpos de soporte 45 pueden ser moldeados regular o irregularmente.

45 Para la oxideshidrogenación catalizada heterogéneamente del propano la temperatura de reacción se encuentra preferiblemente en el rango de 200 hasta 600°C, particularmente en el rango de 250 hasta 500°C, más fuertemente preferido en el rango de 350 hasta 440°C. La presión de trabajo está preferiblemente en el rango de 0,5 hasta 10 bar, particularmente desde 1 hasta 10 bar, más fuertemente preferido desde 1 hasta 5 bar. Presiones de trabajo por encima de 1 bar, por ejemplo de 1,5 hasta 10 bar, se han presentado como particularmente ventajosas. Por lo general 50 la oxideshidrogenación del propano catalizada heterogéneamente se efectúa en un catalizador de lecho sólido. Este último se coloca convenientemente a manera de relleno en los tubos de un reactor de haz de tubos, como por ejemplo se describe en EP-A-0 700 893 y EP-A-0 700 714 así como en la literatura citada en estas publicaciones. El tiempo medio de estadía de la mezcla gaseosa de reacción en el relleno de catalizador está convenientemente en 0,5 hasta 20 segundos. La proporción de propano a oxígeno varía con la conversión deseada y la selectividad del catalizador, 55 de manera conveniente está en el rango desde 0,5:1 hasta 40:1, particularmente desde 1:1 hasta 6:1, más fuertemente preferido desde 2:1 hasta 5:1. Por lo general se disminuye la selectividad de propeno con la conversión creciente de propano. Preferiblemente por eso la reacción de propano hacia propeno se realiza de modo que se logran conversiones relativamente bajas con propano con selectividades altas hacia el propeno. Especialmente se prefiere la conversión de propano que está en el rango de 5 hasta 40%, más fuertemente preferido desde 10 hasta 30%. En este caso el concepto 60 "conversión de propano" significa la porción de propano suministrada que se convierte. Especialmente preferida la selectividad que alcanza 50 hasta 98%, más fuertemente preferida 80 hasta 98%, donde el concepto de "selectividad" designa los moles de propeno que por mol de propeno se generan, expresado en porcentaje.

65 Preferiblemente, la mezcla de partida usada en la deshidrogenación oxidativa de propano contiene 5 hasta 95% en peso de propano, con respecto al 100% en peso de la mezcla de partida. Junto al propano y al oxígeno, la mezcla de partida para la oxideshidrogenación catalizada heterogéneamente comprende también otros componentes, particularmente inertes, con el agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, gases nobles y/o propeno. La oxideshidrogenación heterogénea puede realizarse también en ausencia de agentes diluyentes como por ejemplo vapor.

Cada secuencia cualquiera de reactor se puede usar para la realización de la oxideshidrogenación homogénea o de la oxideshidrogenación catalizada heterogéneamente, que es conocida para el técnico en la materia. Por ejemplo, la reacción puede realizarse en una única etapa o en dos o mas etapas, entre las cuales se suministra oxígeno. Existe también la posibilidad de usar oxideshidrogenación homogénea o heterogénea combinada una con otra.

5 En calidad de posibles componentes la mezcla de productos de la oxideshidrogenación de propano puede contener, por ejemplo, los siguientes componentes: propeno, propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, nitrógeno, oxígeno, etano, eteno, metano, acroleína, ácido acrílico, óxido de etileno, butano, ácido acético, formaldehído, ácido fórmico, óxido de propileno y buteno. Una mezcla de producto preferida obtenida mediante oxideshidrogenación de propano contiene 5 hasta 10% en peso de propeno, 1 hasta 2% en peso de monóxido de carbono, 1 hasta 3% en peso de dióxido de carbono, 4 hasta 10% en peso de agua, 0 hasta 1% en peso de nitrógeno, 0,1 hasta 0,5% en peso de acroleína, 0 hasta 1% en peso de ácido acrílico, 0,05 hasta 0,2% en peso de ácido acético, 0,01 hasta 0,05% en peso de formaldehído, 1 hasta 5% en peso de oxígeno, 0,1 hasta 1,0% en peso de otros componentes mencionados arriba, así como residuos de propano, respectivamente con relación al 100% en peso de la mezcla de producto.

10 15 Puesto que la deshidrogenación transcurre con aumento de volumen, la conversión puede elevarse mediante la disminución de la presión parcial del producto. Esto se puede alcanzar de manera más sencilla, por ejemplo mediante deshidrogenación a presión disminuida y/o mediante adición a la mezcla de gas de dilución esencialmente inerte, como el vapor de agua, por ejemplo, el cual representa en un caso normal un gas inerte para las deshidrogenación. Una dilución con vapor de agua condiciona una coquización disminuida como otra ventaja por lo general del catalizador usado, puesto que el vapor de agua reacciona con el coque formado según el principio de la gasificación del carbón. Además, el vapor de agua puede co-utilizarse en calidad de gas de dilución en el siguiente paso de oxidación (d). Otros agentes diluyentes adecuados para la deshidrogenación de propano son por ejemplo CO, CO<sub>2</sub>, Nitrógeno y gases nobles como He, Ne y Ar. Todos los agentes de dilución mencionados pueden co-utilizarse ya sea ellos mismos o en forma de las mezclas mas diversas. Es de ventaja que los agentes de dilución mencionados por lo general son también agentes de dilución adecuados para el paso de oxidación (d). En general se prefieren agentes de dilución que se comportan inertes en la etapa respectiva (o sea que se modifican químicamente en menos de 5% molar, preferiblemente menos de 3% molar y aún mejor menos de 1% molar). Por principio, se toman en consideración todos los catalizadores de deshidrogenación conocidos en es estado de la técnica para la deshidrogenación de propano. Ellos pueden subdividirse de 20 25 30 35 manera gruesa en dos grupos. Precisamente en aquellos que son de naturaleza oxidante (por ejemplo óxido de cromo y/o óxido de aluminio) y en aquellos que consisten de por lo menos uno de los vehículos metálicos, por lo general oxidantes, nobles, (platino, por ejemplo).

Entre otros se pueden usar todos los catalizadores de deshidrogenación que se recomiendan en WO 99/46039, US 35 A4 788 371, EP-A-0 705 136, WO 99/29420, US-A 4 220 091, US-A 5 430 220, US-A 5 877 369, EP-A-0 117 146, DE-A 199 37 196, DE-A 199 37 105 así como DE-A 199 37 107. En particular se pueden usar tanto el catalizador según el ejemplo 1, ejemplo 2, ejemplo 3, y ejemplo 4 de DE-A 199 37 107.

40 En este caso se trata de catalizadores de deshidrogenación, que tienen de 10 hasta 99,9% en peso de dióxido de circonio, 0 hasta 60% en peso de óxido de aluminio, dióxido de silicio y/o dióxido de titanio y 0,1 hasta 10% en peso de por lo menos un elemento del primero o segundo grupo principal, un elemento del tercer subgrupo, de un elemento del octavo subgrupo del sistema periódico de elementos, lantano y/o estaño, con la condición de que la suma de los porcentajes de peso rinda el 100% en peso.

45 50 Para la realización de la deshidrogenación de propano se toman en consideración por principio todos los tipos de reactores y variantes de métodos conocidos en el estado de la técnica. Las descripciones de tales variantes de métodos contienen por ejemplo todo lo respectivo a los catalizadores de deshidrogenación en las publicaciones del estado de la técnica.

55 Una descripción detallada de modo comparativo de los métodos adecuados de deshidrogenación adecuados según la invención está contenido también en "Catalytical Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes", Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A.

60 65 Es característico para la deshidrogenación catalizada parcialmente heterogénea que ella transcurra de manera endotérmica. Esto significa que para el ajuste de la temperatura requerida de reacción el calor necesario (energía) debe suministrarse ya sea antes del gas de reacción y/o en el transcurso de la deshidrogenación catalítica.

Además, es típico para deshidrogenaciones de propano catalizadas heterogéneamente que, a causa de las altas 60 temperaturas necesarias de reacción, se formen compuestos orgánicos de alto peso molecular con altos puntos de ebullición hasta el carbono, que se separan en la superficie del catalizador y se desactivan de esa manera. Para minimizar este fenómeno secundario desventajoso, se puede diluir con vapor de agua el propano que se conduce a la superficie del catalizador a temperatura elevada para la deshidrogenación catalítica. El carbono que se separa se elimina parcial o totalmente en condiciones dadas de tal modo según el principio de la gasificación de carbono.

Otra posibilidad de eliminar compuestos de carbono separados consiste en pasar una corriente de gas con contenido de oxígeno a través del catalizador de deshidrogenación de tiempo en tiempo a alta temperatura y con esto quemar el carbón separado. Es posible una eliminación de formación de sedimentación de carbono adicionando hidrógeno al

propano por deshidrogenar catalíticamente antes de introducirlo al catalizador de deshidrogenación a alta temperatura.

5 Obviamente existe también la posibilidad de adicionar vapor de agua e hidrógeno molecular al propano por deshidrogenar catalíticamente en la mezcla. Una adición de hidrógeno molecular a la deshidrogenación de propano disminuye también la formación indeseada de aleno y acetileno en calidad de productos secundarios.

Una forma adecuada de reactor para la deshidrogenación de propano es el reactor de haz de tubos a modo de tubo de lecho sólido. Es decir, el catalizador de deshidrogenación se encuentra en un tubo de reacción o en un haz 10 de tubos de reacción en calidad de lecho sólido. Los tubos de reacción se calientan quemando un gas que rodea los tubos de reacción, por ejemplo un hidrocarburo como metano. Es favorable dirigir esta forma de calentamiento de tubos de contacto sólo a los primeros 20 hasta 30% del relleno del lecho sólido y el resto de la longitud del relleno calentarlo a la temperatura de reacción requerida mediante el calor liberado por la combustión. De esta forma 15 es posible lograr una realización de reacción isotérmica aproximada. Diámetros internos de los tubos de reacción alcanzan aproximadamente 10 hasta 15 cm. Un reactor de haz de tubos típico para deshidrogenación comprende 300 hasta 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior de los tubos de reacción se mueve en el rango de 300 hasta 700°C, preferiblemente en el rango de 400 hasta 700°C. Con ventaja el gas de reacción suministra calor al reactor de tubo precalentado a la temperatura de reacción. Con frecuencia, la mezcla de producto abandona el tubo de reacción 20 con una temperatura conveniente de 50 hasta 100°C. En el ámbito del modo del método ya mencionado es conveniente la utilización de catalizadores de óxido de deshidrogenación a base de óxido de cromo y/o aluminio. Con frecuencia no se usan simultáneamente gases de dilución sino esencialmente propano puro como gas de salida de reacción. También el catalizador de deshidrogenación se aplica en la mayoría de casos sin diluir.

25 A nivel de técnica grande se explotarían tres reactores de haz de tubos. Dos de estos reactores se encontrarían por lo general en operación de deshidrogenación, mientras que en uno de los reactores el relleno de catalizador se regenera.

Según el modo del método previo se utiliza el método de deshidrogenación conocido en la literatura de BASF-Linde.

30 Otro método que se usa es el así llamado "steam active reforming (STAR) process" (proceso de reformación activa de vapor) que fue desarrollado por Phillips Petroleum Co. (ver por ejemplo US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 y US-A 5 389 342). En calidad de catalizador de deshidrogenación en el proceso STAR se usa ventajosamente en calidad de soporte espinelo que contiene promotores de platino sobre cinc (magnesio) (ver por ejemplo US-A 5 073 662). A diferencia del método de deshidrogenación de propano de BASF-Linde, el propano que se deshidrogena en el proceso 35 STAR se diluye con vapor de agua. Típicamente la proporción molar de vapor de agua a propano está en el rango de 4 hasta 6. La presión de trabajo está con frecuencia en 3 hasta 8 atm y la temperatura de reacción se selecciona de manera conveniente de 480 hasta 620°C. Las cargas típicas de catalizador con la mezcla total de gas de reacción están en 0,5 hasta 10 h<sup>-1</sup>.

40 La deshidrogenación de propano puede estructurarse también en un lecho móvil. Por ejemplo, el lecho móvil de catalizador se puede alojar en un reactor de corriente radial. En el mismo se mueve el catalizador lentamente de arriba abajo, mientras que la mezcla gaseosa de reacción fluye radialmente. Este modo de método se aplica por ejemplo en los métodos de deshidrogenación llamados UOP-Olefex. Puesto que los reactores en este método operan casi adiabáticamente es conveniente que se conecten varios reactores (de manera típica hasta cuatro) para operar. De esa 45 manera, se pueden evitar diferencias demasiado altas de las temperaturas de la mezcla gaseosa de reacción y a la salida del reactor (en el caso de una operación adiabática la mezcla gaseosa de salida de reacción funge como transportador de calor, de cuyo contenido de calor es dependiente la temperatura de reacción) y a pesar de esto logran las conversiones totales.

50 Cuando el lecho de catalizador ha abandonado el reactor de lecho móvil, se suministra a regeneración y después se re-utiliza. En calidad de catalizador de deshidrogenación para este método se puede usar un catalizador de deshidrogenación en forma esférica, el cual consiste esencialmente de platino sobre un soporte de óxido de aluminio. En la variante de UOP, se adiciona hidrógeno al propano que se deshidrogena para evitar un envejecimiento prematuro del catalizador. La presión de trabajo está típicamente en 2 hasta 5 atm. La proporción de hidrógeno a propano (la molar) 55 llega de manera conveniente de 0,1 hasta 1. Las temperaturas de reacción están preferiblemente en 550 hasta 650°C y el tiempo de contacto del catalizador con la mezcla gaseosa de reacción se selecciona alrededor de 2 hasta 6 h<sup>-1</sup>.

En el caso de métodos de lecho sólido descritos la geometría de catalizador puede ser así mismo de forma esférica y también cilíndrica (hueca o entero).

60 En calidad de otra variante de método para la deshidrogenación de propano en Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 se describe la posibilidad de una deshidrogenación de propano catalizada heterogéneamente en un lecho fluidizado, en el cual el propano no se diluye.

65 De manera conveniente se operan dos lechos fluidizados uno al lado de otro, de los cuales por lo general uno se encuentra en estado de regeneración. En calidad de masa activa se usa en este caso óxido de cromo sobre óxido de aluminio. La presión de trabajo alcanza típicamente 1 hasta 1,5 atm y la temperatura de deshidrogenación está por lo general en 550 hasta 600°C. El calor necesario para la deshidrogenación se recoge en el sistema de reacción pre-

## ES 2 276 808 T3

calentando el catalizador de deshidrogenación a la temperatura de reacción. La presión de trabajo está regularmente en 1 hasta 2 atm y la temperatura de reacción llega típicamente de 550 hasta 600°C. El actual modo de deshidrogenar se conoce en la literatura también como método Snamprogetti-Yarsintez.

5 Es público que el método de deshidrogenación del propano catalizado heterogéneamente descrito hasta ahora en exceso de oxígeno opera a una conversión de propano de > 30% molar (por lo general ≤ 60% molar) (con respecto a un paso de una sola vez por el reactor). Es ventajoso que es suficiente alcanzar una conversión de propano de ≥ 5% molar hasta ≤ 30% molar o ≤ 25% molar. Es decir la deshidrogenación de propano puede operarse también con conversiones de propano desde 10 hasta 20% molar (las conversiones se refieren a un paso de una única vez por el reactor). Esto 10 obedece entre otras a que la cantidad que queda de propano no convertido se diluye con nitrógeno molecular en el siguiente paso de oxidación (d), lo cual disminuye la formación de producto secundario de propionaldehído y/o de ácido propiónico.

15 Para la realización de las conversiones de propano mencionadas es favorable llevar a cabo la deshidrogenación de propano a una presión de trabajo de 0,3 hasta 3 atm. Además es favorable diluir con vapor al propano por deshidrogenar. Esto hace posible por un lado que la capacidad de calor del agua compense una parte de la acción endotérmica de la deshidratación y por otro lado reduzca presión parcial del producto y del aducto con la dilución con vapor de agua, lo cual actúa favorablemente sobre el estado de equilibrio de la deshidrogenación. Además, el uso de vapor de agua 20 actúa como ya se mencionó, ventajosamente sobre el tiempo de estadía del catalizador de deshidrogenación. Según la necesidad en calidad de componente el hidrógeno molecular también puede adicionarse. La proporción molar de hidrógeno molecular al propano es por lo general ≤ 5. La proporción molar de vapor de agua a propano puede ser por consiguiente en comparación con una conversión mínima de propano de ≥ 0 hasta 30, de manera conveniente 0,1 hasta 2 y favorablemente 0,5 hasta 1. Como favorable para un modo de método con una conversión baja de propano se tiene también que en el caso de un paso de única vez por el reactor del gas de reacción solo se consume una cantidad 25 de calor comparativamente baja y para lograr la conversión en un paso por el reactor una única vez son suficientes temperaturas bajas de reacción.

30 Por lo tanto puede ser conveniente realizar la deshidrogenación de propano con una conversión comparativamente mínima de propano de manera (casi) adiabática. Es decir, la mezcla de salida de gas de reacción por lo general se calienta a una temperatura de 500 hasta 700°C (por ejemplo mediante iluminación directa de la pared circundante) o bien a 550 hasta 650°C. En el caso normal será suficiente un único paso adiabático a través del lecho de catalizador para lograr la conversión deseada, donde la mezcla de gas de reacción se enfriá en aproximadamente 30°C hasta 200°C (según la conversión). Una presencia de vapor de agua como transportador de calor se hace ventajosamente notable también desde el punto de vista de un tratamiento adiabático. La temperatura baja de reacción hace posible 35 unos tiempos de estadía más largo del lecho de catalizador utilizado.

40 Por principio la deshidrogenación de propano con una conversión pequeña de propano se puede realizar, ya sea adiabática o isotérmica, tanto en un reactor de lecho sólido como también en un reactor de lecho móvil o de lecho fluidizado.

Notablemente es suficiente para su realización, particularmente en operación adiabática, un reactor de estufa de caja en calidad de reactor de lecho sólido, por el cual atraviesa la corriente de mezcla de gas de reacción axial y/o radialmente.

45 En el caso más sencillo se trata de un único volumen cerrado de reacción, por ejemplo un recipiente cuyo diámetro interno es de 0,1 hasta 10 m, eventualmente también de 0,5 hasta 5 m y en el cual el lecho fijo sólido de catalizador se recoge en un dispositivo de soporte (por ejemplo una rejilla). El volumen de reacción, aislado térmicamente en operación adiabática, cargado con catalizador se hace atravesar axialmente con gas caliente de reacción que contiene propano. La geometría de catalizador puede ser tanto de forma esférica como también en forma de anillo y en forma 50 de fibra. Puesto que en este caso el volumen de reacción se debe realizar por medio de un aparato muy costoso, se pueden preferir todas las geometrías de catalizador que tienen pérdida de presión particularmente baja. Ante todo son geometrías de catalizador que conducen a un gran volumen de espacio vacío o que presentan una estructura determinada, como por ejemplo panales. Para la realización de una corriente radial del gas que contiene propano el reactor puede constar por ejemplo de dos rejillas cilíndricas, que se encuentran en una envoltura de manto, puestas 55 céntricamente la una en la otra y el relleno de catalizador se ubica en su abertura anular. En el caso adiabático se aislarían térmicamente la envoltura de manto de nuevo.

En calidad de relleno de catalizador para una deshidrogenación de propano con una conversión relativamente pequeña de propano en el caso de una paso único son adecuados particularmente los catalizadores divulgados por 60 ejemplo en DE-A 199 37 107.

Después de una larga duración de operación los catalizadores mencionados son capaces de regenerarse de una manera sencilla a una temperatura de 300 hasta 600°C, con frecuencia a de 400 hasta 500°C, conduciendo primero aire diluido con nitrógeno en unas etapas de regeneración por el lecho de catalizador. La carga de catalizador con gas de 65 regeneración puede llegar por ejemplo de 50 hasta 10000 h<sup>-1</sup> y el contenido de oxígeno del gas regenerado es de 0,5 hasta 20% en volumen.

En las siguientes etapas de regeneración se puede usar aire en condiciones iguales de regeneración. Se recomienda por la técnica de aplicación que de manera conveniente se lave el catalizador con un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) antes de su regeneración.

5 Despues es recomendable por lo general regenerar aún con hidrógeno molecular puro o con hidrógeno molecular diluido con gas inerte (el hidrógeno debe ser de  $\geq 1\%$  en volumen) en módulos iguales de condiciones.

10 La deshidrogenación de propano con conversión de propano comparativamente pequeña ( $\leq 30\%$  molar) puede operar en todos los casos con cargas iguales de catalizador (tanto la totalidad del gas de reacción como también el propano contenido en el mismo) como las variantes con alta conversión de propano ( $> 30\%$  molar). Esta carga con gas de reacción puede ser por ejemplo de 100 hasta 10000  $\text{h}^{-1}$ , con frecuencia de 100 hasta 3000  $\text{h}^{-1}$ , o sea varias veces alrededor de 100 hasta 2000  $\text{h}^{-1}$ .

15 Particularmente se puede realizar la deshidrogenación de propano con una conversión pequeña de propano de manera elegante en un reactor de bandejas o etapas.

Este contiene más de un lecho de catalizador que cataliza deshidrogenación dispuestos espacialmente de forma consecutiva.

20 El número de lechos de catalizador puede ser de 1 hasta 20, convenientemente de 2 hasta 8, pero también de 3 hasta 6. Los lechos de catalizador se colocan preferiblemente radial o axialmente. Por técnica de aplicación se usa de manera conveniente el tipo de lecho fijo o sólido de catalizador en un reactor de bandejas o etapas.

25 En el caso más sencillo los lechos fijos de catalizadores en un reactor de estufa de caja están colocados axialmente o en las aberturas anulares de rejillas cilíndricas colocadas unas en las otras de manera céntrica. No obstante, también es posible colocar las aberturas anulares en segmentos unas sobre otras y conducir el gas por un pasaje radial en un segmento al siguiente segmento por encima o al segmento que yace abajo.

30 De manera conveniente la mezcla de gas de reacción por su camino de un lecho de catalizador al siguiente lecho de catalizador, se somete a un calentamiento intermedio en el reactor de bandejas pasando, por ejemplo, por nervaduras o corrugados intercambiadores de calor calentados con gas caliente o por tubos caliente con gases combustibles calientes.

35 El reactor de bandejas opera por lo demás adiabáticamente para la conversión de propano deseada ( $\leq 30\%$  molar) particularmente usando catalizadores descritos en DE-A 199 37 107, particularmente de las formas de realización, de manera suficiente, la mezcla de gas de reacción se pre-calienta por ejemplo a una temperatura desde 450 hasta 550°C y se conduce al reactor de deshidrogenación de propano y se mantiene dentro del reactor de bandejas en este rango de temperaturas. Es decir, la deshidrogenación de propano completa se debe realizar a temperaturas extremadamente bajas, lo cual se expresa particularmente favorable para el tiempo de estadía de los lechos fijos de catalizador entre dos regeneraciones.

40 Aún más acertado es realizar el calentamiento intermedio previamente caracterizado de manera directa (tratamiento autotérmico). A tal efecto se le añade oxígeno en un alcance limitado a la mezcla de gas de reacción ya sea antes del flujo a través del primer lecho de catalizador y/o entre los lechos de catalizador consecutivos. Según el catalizador de deshidrogenación utilizado, actúa una combustión así de limitada de los hidrocarburos contenidos en el gas de reacción, eventualmente carbón o compuestos similares al carbón depositados sobre la superficie del catalizador y/o hidrocarburos formados en el curso de la deshidrogenación de propano y/o adicionados a la mezcla gaseosa de reacción (puede ser conveniente también según la técnica de aplicación adicionar lechos de catalizador en el reactor de etapas o bandejas, que está cargado con un catalizador, que cataliza específicamente (selectivamente) la combustión de hidrógeno (y/o de hidrocarburo) (como tales se toman en consideración aquellos catalizadores que se describen en las publicaciones US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 y US-A 5 563 314; por ejemplo tales lechos de catalizador pueden hospedar lechos que contienen catalizador de deshidrogenación de manera alterna). El calor de reacción que se libera en este caso hace posible un modo de operación casi isotérmico de una manera casi autotérmica de la deshidrogenación de propano catalizada heterogéneamente. Con un tiempo de estadía selecto en aumento del gas de reacción en el lecho de catalizador es posible una deshidrogenación de propano a una temperatura en declive y esencialmente constante, lo cual hace posible unos tiempos de estadía particularmente largos entre dos regeneraciones.

55 Por lo general una alimentación de corriente de oxígeno como se describió previamente debe hacerse de tal modo que el contenido de oxígeno de la mezcla gaseosa de reacción, con respecto a la cantidad allí contenida de propano y propeno sea de 0,5 hasta 10% en volumen. Como fuente de oxígeno se toman en consideración tanto el oxígeno molecular puro u oxígeno diluido con gas inerte como por ejemplo CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, gases nobles, particularmente también aire. Los gases de combustión resultantes actúan por lo general como diluyentes y promueven la deshidrogenación de propano catalizada heterogéneamente.

65 La isoterma de la deshidrogenación de propano catalizada heterogéneamente permite mejorar en el reactor de bandejas o etapas instalando montajes (por ejemplo con forma de tubos), de manera favorable pero no indispensablemente evacuados, en los espacios entre los lechos de catalizador cerrado antes de su llenado. Montajes de ese tipo pueden instalarse también en el lecho respectivo de catalizador. Estos montajes contienen sólidos o líquidos adecuados que

# ES 2 276 808 T3

por encima de una temperatura determinada se funden o evaporan y consumen calor y allí donde la temperatura se disminuye se condensan de nuevo y liberan calor.

Una posibilidad de calentar la mezcla gaseosa de reacción en la deshidrogenación de propano a la temperatura necesaria de reacción consiste en quemar una parte del propano y/o H<sub>2</sub> contenido allí por medio de oxígeno molecular (por ejemplo en catalizadores de combustión adecuados que actúan específicamente, por ejemplo mediante conductos sencillos de paso) y por medio del calor de combustión liberado hacer actuar el calor para llegar a la temperatura deseada de reacción.

10 Los productos de combustión, como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, así como el nitrógeno que eventualmente acompaña al oxígeno necesario para la combustión, forman ventajosamente gases inertes de dilución.

15 De acuerdo con la invención existe también la posibilidad de que después de la realización del paso (d) u de una separación del producto objetivo (acroleína y/o ácido acrílico) se someta el propano y eventualmente el propeno no convertidos a deshidrogenación de propano, que se puede realizar tal como se describe arriba y que después de la deshidrogenación de propano la mezcla gaseosa de producto se somete de nuevo al paso (b).

20 En general en el caso de la realización de una deshidrogenación de propano, el propano en el paso (d) se ofrece como gas de dilución.

25 Existe también la posibilidad, particularmente al realizar una deshidrogenación de propano de dosificar más propano y/o propeno puros al gas suministrado al paso (d).

30 Si se realiza el paso (d) como conversión de propeno a ácido acrílico, entonces el gas de salida contiene, junto con los componentes no convertidos en la oxidación como el propano, nitrógeno y oxígeno residual, otros componentes secundarios capaces de oxidarse como por ejemplo monóxido de carbono, ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, así como pequeñas cantidades de ácido acrílico. En una forma particularmente preferida de realización estos componentes secundarios de una deshidrogenación de propano se oxidan catalíticamente con el oxígeno molecular residual y eventualmente con oxígeno molecular adicional para calentar el gas antes de la deshidrogenación. Esta oxidación podría efectuarse por ejemplo en un catalizador de post-combustión como por ejemplo en un catalizador de paladio sobre un soporte de óxido de aluminio, como por ejemplo RO-20/13 ó RO-20/25 (ambos de BASF).

35 Las formas preferidas de realización de la invención se muestran en las figuras 1, 2, 4, 5, y 6 descritas a continuación, las cuales ilustran mejor la invención sin limitarla.

40 Las figuras 1 hasta 5 muestran dibujos esquemáticos para la realización de métodos de producción de acroleína y/o ácido acrílico, en los cuales no se muestran todos los flujos de entrada y desvío. La figura 1 muestra una etapa de absorción y desorción 1, una etapa de oxidación 2 que se forma de la oxidación de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico, y una etapa de regeneración 3. En la figura 1 está contenida una etapa de absorción 1 de una mezcla que 45 contiene propano, propeno, hidrógeno y óxidos de carbono (monóxido de carbono y dióxido de carbono) así como eventualmente nitrógeno y otros hidrocarburos; mediante absorción a un agente adecuado de absorción el propano y el propeno, eventualmente con cantidades residuales de nitrógeno, se absorben y de allí se desorbe con aire por medio de nervaduras. De esta manera se eliminan el hidrógeno, los óxidos de carbono así como el nitrógeno. Después, la corriente que contiene el propeno y eventualmente propano se alimenta a la etapa de oxidación 2, en la cual el propeno se oxida hasta acroleína y/o ácido acrílico. Después de la oxidación 2 el producto obtenido se alimenta a la regeneración 3. En ésta los productos objetivos de acroleína o ácido acrílico se separan. La mezcla de propeno y propano no convertidos así como óxidos de carbono y eventualmente residuos de nitrógeno y oxígeno se alimentan de nuevo a la etapa 1 de absorción y desorción.

50 En las otras figuras se designan con cifras de referencia iguales que en la figura 1.

55 A diferencia de la figura 1 en la figura 2 se intercala una deshidrogenación de propano 4 que se puede realizar con o sin alimentación de oxígeno. La mezcla obtenida en la deshidrogenación de propano que, junto a propano y propeno, contiene hidrógeno, óxidos de carbono y eventualmente residuos de nitrógeno e hidrocarburos, se alimenta a la etapa 1 de absorción y desorción.

60 A diferencia de la figura 1, en la figura 3 en vez de la oxidación de propeno 2 está una etapa de oxidación de propano 22, en la cual el propano se oxida hasta acroleína y/o ácido acrílico.

65 En la figura 4 se realiza después de la etapa de regeneración 3 una etapa de deshidrogenación de propano 4 con o sin alimentación de oxígeno y la mezcla obtenida en esta etapa se recicla a la etapa de absorción y desorción 1.

La figura 5 muestra otro acondicionamiento del método en el cual la etapa de absorción y desorción 1 se conecta a continuación de una deshidrogenación de propano 5 con alimentación de oxígeno.

65 La figura 6 muestra otro método preferido. El método de la figura 6 sigue el esquema de la figura 4. En la figura 4 existen tres reactores para la etapa de deshidrogenación de propano 4, de los cuales en el primero tiene lugar, antes de la deshidrogenación de propano (PDH), una combustión de monóxido de carbono (CO-NV), mientras que en los

siguientes dos reactores tiene lugar una combustión de hidrógeno (H2-NV) antes de la deshidrogenación de propano (PDH). Estas combustiones sirven para suministrar energía para la deshidrogenación de propano. El número de reactores en la deshidrogenación de propano no se limita a tres reactores. Se suministra propano a la deshidrogenación de propano 4 por medio del conducto (30). Por medio del conducto (4) se puede alimentar aire. La mezcla gaseosa obtenida después de la deshidrogenación de propano se alimenta a través de un intercambiador de calor W y un compresor V a la etapa 1, de una columna de absorción Klund, de una columna de desorción K2. El agente de absorción se recicla después de la desorción en K2 de vuelta a la columna de absorción K1. Los gases no absorbidos se conducen como gas de escape (33), eventualmente por un dispositivo de combustión E, fuera del proceso. El flujo que contiene propano y/o propeno separado se alimenta a la etapa de oxidación 2, la cual se muestra con cuatro reactores de oxidación. El número de reactores de oxidación no se limita sin embargo a este número. Después el producto objetivo acroleína y/o ácido acrílico se regenera en la etapa 3 y se substraer por el conducto (31). El propano y/o propeno no convertido se hace recircular como gas circulante por el conducto (32) junto con los otros componentes gaseosos presentes, que no se separaron durante la absorción, de la deshidrogenación de propano 4.

En la figura 7 el gas circulante (1) de la etapa de regeneración 3, que se obtiene a temperaturas entre 10 hasta 90°C y a presiones entre 0,8 hasta 5 bar y, se puede comprimir por ejemplo, con ayuda de un compresor V0 a una presión entre 2 hasta 10 bar, se calienta a contraflujo en un intercambiador de calor W1 hasta un gas de reacción (2) de la deshidrogenación de propano (PDH) 4 a temperaturas entre 100 hasta 650°C. El dato de presión en bar se refiere de aquí en adelante a la presión absoluta en la figura 7.

En calidad de compresor se pueden mencionar todas las formas de realización adecuadas, conocidas para el técnico en la materia, que en lo sucesivo se nombrarán más precisamente.

El flujo de gas circulante (1) contiene alrededor de 40 hasta 80% en volumen de N<sub>2</sub>, alrededor de 1 hasta 5% en volumen de CO<sub>2</sub>, 0,1 hasta 2% en volumen de CO, 2 hasta 5% en volumen de O<sub>2</sub>, 0,5 hasta 25% en volumen de H<sub>2</sub>O, otros productos secundarios de oxidación y alrededor de 5 hasta 40% en volumen de propano no convertido y alrededor de 0,1 hasta 3% en volumen de propeno no convertido. Antes o después de calentar se le mezcla al gas propano fresco (3) y preferiblemente agua o vapor de agua (4), antes de conducirlo a la PDH 4. En calidad de propano fresco se tienen en cuenta todos los gases o líquidos disponibles que contienen propano. Sin embargo son favorables las fuentes de propano como el propano técnico (> 90% de contenido de propano, particularmente > 95% de contenido de propano, particularmente preferible > 98% de contenido de propano con una porción pequeña de C<sup>4+</sup>) o propano puro (> 99% de contenido de propano). La proporción de agua o de vapor de agua a propano en el flujo de gas es de entre 0,05 hasta 5, preferiblemente de 0,1 hasta 2. Puede ser favorable adicionarle como mezcla a este flujo de gas H<sub>2</sub> (5), aire (6) o un gas que contiene O<sub>2</sub> así como otros componentes capaces de convertirse exotérmicamente en la PDH, como por ejemplo CO o mezclas de CO/H<sub>2</sub>, como por ejemplo gas de síntesis. La pureza de estos gases no se somete a restricción. La exotermia de la oxidación de los componentes combustibles en la PDH sirve para cubrir la endotermia de la reacción de PDH, de modo que desde el exterior poco o en caso más favorable ningún calor adicional se deba suministrar para cubrir la entalpía de la reacción para la PDH.

La PDH opera entre 0,3 y 10 bar, preferiblemente 1 hasta 5 bar, y a temperaturas entre 350 y 700°C, preferiblemente 400 hasta 600°C. En calidad de posibles reactores para la PDH se toman en cuenta todas las formas de realización conocidas para el técnico en la materia, por ejemplo aparatos con flujo axial como los reactores de bandejas o etapas, pero también aparatos con varios rellenos de catalizador de forma cilíndrica hueca a través de los cuales hay un flujo radial, o varios aparatos individuales, por ejemplo en forma de columna, de tarta o de esfera. El número de reactores en la PDH no se limita a tres.

Preferiblemente se usan varios aparatos individuales puesto que de esa manera el suministro intermedio de otros gases se hace sencillo y además se pueden regenerar los rellenos de catalizador durante la operación por separado de los otros. A tal efecto el reactor con el relleno de catalizador por regenerar se separa del flujo principal por medio de dispositivos de cierre adecuados como por ejemplo compuertas, válvulas o similares, que se encuentran en los conductos de conexión entre los reactores, y después los gases necesarios para la regeneración, por ejemplo N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, aire magro o aire, o bien gases ricos en O<sub>2</sub>, se conducen por el relleno de catalizador y se eliminan las sedimentaciones del catalizador. Los otros reactores cuyo número puede ser de entre 1 y 20, preferiblemente entre 2 y 5, se empujan adelante con el flujo de gas principal y producen principalmente el producto deseado propeno.

En los reactores de PDH pueden estar situados los estratos de catalizador de rejillas, acoplos de material inerte o dispositivos de apoyo similares conocidos al técnico en la materia. La forma del catalizador no tiene restricción alguna. Se pueden usar formas como por ejemplo gravilla, esferas, cuerditas, anillos, cilindros o también empaques estructurados así como monolitos. Son favorables aquellas geometrías que presentan poca pérdida de presión.

Para la distribución del gas suministrado al relleno de catalizador se pueden emplear distribuidores de gas como por ejemplo piso perforado, distribuidores anulares o tubulares, así como rellenos irregulares o empaques estructurados como mezcladores estáticos.

En los reactores de PDH se pueden disponer varios estratos de catalizador con diferentes funciones. Si se usan varios estratos de catalizador entonces es favorable antes del estrato de catalizador de PDH colocar uno o más estratos de catalizador en los cuales se pueden oxidar preferiblemente por ejemplo H<sub>2</sub>, CO y/o otros componentes capaces de oxidarse, que no sean propano ni propeno (CO-NV o bien H<sub>2</sub>-NV). Sin embargo, también es concebible desistir de

## ES 2 276 808 T3

estratos adicionales conectados previamente al estrato del catalizador de PDH, si el catalizador de PDH asume esta función o si son justificables económicamente las pérdidas de propano por oxidación del propano.

Los catalizadores de PDH pueden explotarse con 100 hasta 20000 N1 de propano por litro de relleno de catalizador 5 y hora. Se prefiere que el valor esté, no obstante, entre 500 y 10000, aún mejor entre 1000 y 10000. La carga de gas para catalizadores que oxidan preponderantemente CO o H<sub>2</sub> y menos propano o propeno, están usualmente entre 5000 y 30000 N1 de gas por litro de relleno de catalizador y hora.

La conversión de propano en la PDH está entre 10 y 60%, preferiblemente entre 20 y 50% en selectividades por 10 propeno entre 80 y 99,5%, con frecuencia entre 88 y 96%. La conversión de los gases alimentados CO, H<sub>2</sub> u otros gases de combustión es favorablemente completa. La conversión del H<sub>2</sub> formado durante la PDH está según la conversión de propano entre 1 y 99%, con más frecuencia entre 10 y 80% y con mayor frecuencia entre 30 y 70%.

El gas de reacción (2) de la PDH contiene alrededor de 20 hasta 60% en volumen de N<sub>2</sub>, alrededor de 1 hasta 5% en 15 volumen de CO<sub>2</sub>, 0,5 hasta 45% en volumen de H<sub>2</sub>O, alrededor de 5 hasta 40% en volumen de propano, alrededor de 1 hasta 20% en volumen de propeno, alrededor de 1 hasta 20% en volumen de H<sub>2</sub> así como otros productos secundarios, 20 por ejemplo etano, eteno, metano y C<sup>4+</sup>.

El gas de reacción (2) de la PDH se obtiene a temperaturas entre 400 y 650°C, más favorablemente entre 450 25 y 600°C, y presiones entre 0,3 y 10 bar, más favorablemente entre 1 y 5 bar. Se enfriá a contraflujo hacia el gas circulante (1) a temperaturas que están por lo menos 5°C, mejor por lo menos 50°C y preferiblemente por lo menos 100°C por encima de la temperatura de entrada del gas circulante (1). Después el flujo de gas se enfriá más según la 30 temperatura de salida del intercambiador de calor a contraflujo W1 en una o más etapas a alrededor de 10 hasta 60°C. En el enfriamiento de varias etapas se puede efectuar el enfriamiento según el nivel de temperatura en W2 por medio 35 de generación de vapor o mediante el enfriamiento de aire y el enfriamiento en W3 tanto por medio de refrigeración de aires, agua como con líquido refrigerante. En ese caso el agua se condensa según la presión, temperatura y porción de H<sub>2</sub>O en los flujos de gas (3) hasta (5), que se separa en el separador A1 del flujo de gas (5). En calidad de separador 40 de gas se toman en cuenta todas las formas de realización conocidas al técnico en la materia y adecuados para eso.

Después, el flujo de gas (6) enfriado y eventualmente deshidratado parcialmente se comprime a presiones entre 45 la presión de salida del separador A1 y 50 bar. La compresión puede efectuarse tanto en una etapa como también en varias etapas con o sin refrigeración intermedia. En calidad de compresor V1 se toman en cuenta todas las formas 50 de realización conocidas al técnico en la materia y adecuados, como por ejemplo compresor elevador o compresor de tres pistones, compresor de hélice, compresor de membrana, compresor de paletas rotatorias, compresor turbo, compresor centrífugo, así como soplador de émbolos rotativos y soplador por centrífuga, preferiblemente se usan 55 sin embargo turbocompresores y soplador por centrífuga. Criterios de selección para elegir compresor son tanto la elevación de la presión como también la cantidad de flujo de gas a comprimir. En la compresión de varias etapas con refrigeración intermedia se condensa agua en la refrigeración intermedia y eventualmente otros componentes capaces de condensarse, que después o durante la refrigeración intermedia como se describió arriba se pueden separar 60 del flujo de gas, antes de que se conduzca el flujo de gas a la siguiente etapa de compresión. El flujo de gas (7) comprimido a presión final puede como se describe arriba refrigerarse nuevamente en una o más etapas, donde el agua y eventualmente otras substancias capaces de condensarse se pueden separar de los flujos de gas (7) hasta (9).

El compresor V1 puede accionarse tanto por motores eléctricos como también por turbinas de vapor o gas. La 65 selección depende de las condiciones de infraestructura. Con frecuencia la tracción con turbinas de vapor se presenta como la más económica.

La suma de los flujos condensados, por ejemplo (11) - después de una elevación de presión - y (12), mientras sea necesaria la provisión de H<sub>2</sub>O2 para la proporción de propano antes de entrar a la PDH, recircula hacia PDH y 70 el residuo se descomprime y eventualmente se quema. El flujo de condensación (13) puede evaporarse antes de la recirculación o descompresión o someterse a otro tratamiento, por ejemplo una purificación antes de la recirculación.

El flujo de gas (10) se conduce después a la columna de absorción K1, en la que el propano y/o propeno se separan 75 del flujo de gas. En este caso el flujo de gas (10) se pone en contacto con un agente de absorción, que recoge la fracción C3 y eventualmente otros componentes. En calidad de medio de absorción se toman en cuenta todas las substancias conocidas al técnico en la materia, de las cuales se usan preferentemente los agentes de absorción ya descritos.

Preferiblemente el flujo de gas (10) se conduce a contraflujo hacia el agente de absorción. La absorción puede efectuarse a temperaturas entre 10 y 150°C, mejor entre 20 y 80°C y preferiblemente entre 30 y 60°C y a unas presiones 80 entre 1 y 50 bar, mejor entre 3 y 30 bar y preferiblemente entre 5 y 20 bar.

En calidad de absorbente K1 se toman en consideración todas las formas de realización conocidas al técnico en la materia, como por ejemplo las descritas en "Métodos Térmicos"; Klaus Sattel, VCH, 1988, (ISBN 3-527-28636-5). Se prefieren columnas con montajes. En calidad de montajes se toman en consideración todas las formas de realización 85 conocidas para el técnico en la materia, como por ejemplo piso perforado, piso de flujo dual, piso de campana, piso de túnel, piso de rejilla, piso de válvula o rellenos irregulares como por ejemplo de anillos (por ejemplo de la empresa Raschig), anillos de capa (Pall-Ring), asiento Intalox, asiento Berl, Super-asiento, asiento Torus, cuerpos de relleno Interpack o empaques estructurados (por ejemplo Sulzer-Kerapak, o empaque Sulzer BX o CY, o por ejemplo empa-

ques de la empresa Montz así como empaques de otros productores). Particularmente adecuado es Ralu-Pak 250.YC de la empresa Raschig. Se prefieren los montajes que permiten una gran carga de líquido o densidad de riego, como por ejemplo rellenos no estructurados o empaques estructurados. La densidad posible de riego debe ser de manera favorable mayor de 50, aún mejor mayor de 80 m<sup>3</sup> de líquido por m<sup>2</sup> de superficie libre de sección transversal y por

5 hora. Los montajes pueden ser de naturaleza tanto metálica como cerámica pero también plástica, o de una composición de varios materiales de trabajo. Lo esencial al escoger el material para los rellenos y empaques es que el agente de absorción cubra bien estos montajes.

10 La proporción de flujo entre el agente de absorción (24) alimentado a la absorción y el flujo de gas (10) obedece los requisitos termodinámicos y depende del número de etapas de separación, de la temperatura, de la presión, de las propiedades de absorción y del grado de separación exigido. Son usuales las proporciones de 1:1 hasta 50:1, particularmente 1:1 1 (sic) hasta 30:1, preferiblemente 1:1 1(sic) hasta 20:1 en kg/kg en un número teórico de etapas desde 1 hasta 40, particularmente 2 hasta 30, preferiblemente 5 hasta 20. La definición de un número teórico de etapas se puede tomar de la literatura técnica como por ejemplo "Termische Trennverfahren"; Klaus Sattel, VCH, 1988, 15 (ISBN 3-527-28636-5).

10 El flujo de gas (14) que se empobrece de propano y/o propeno puede para reducir eventualmente pérdidas de agente de absorción pasarse a una etapa de enfriado brusco. Se explicará con mayor detalle la manera funcional de un enfriamiento brusco en la parte siguiente de la descripción.

20 El flujo de gas (14) puede distenderse después de dejar una etapa eventual de enfriamiento brusco. La distensión puede efectuarse tanto en una etapa como en varias etapas por medio de estrangulación sin regeneración de energía o en una o varias etapas en una turbina de gas T1 con regeneración de energía mecánica. En el caso de la regeneración de energía mecánica es indispensable en circunstancias para calentar el flujo de gas (14) antes de introducirlo a la 25 turbina. El calentamiento del flujo de gas se puede efectuar tanto directamente a través de oxidación catalítica como no catalítica de los componentes contenidos en el flujo de gas o alimentados desde afuera, combustibles y oxidantes, así como a través de suministro indirecto de calor con ayuda de vapor o de iluminación externa. La energía ganada en la distensión puede usarse tanto directamente como tracción principal o auxiliar para uno de los compresores, preferiblemente V1 y/o para generación de corriente.

30 Despues de la distensión, de acuerdo con la pureza del flujo de gas de escape (15), conducirlo a una combustión de gas de escape catalítica o no catalítica o igual despedirlo al ambiente.

35 El flujo de agente de absorción (16) cargado preponderantemente con propano (2 hasta 30% en volumen) y/o propeno (2 hasta 30% en volumen) y eventualmente otros componentes (por ejemplo CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-, C<sub>4</sub>+, H<sub>2</sub>O) se suministra después, distendido si se requiere, a la columna de desorción K2. La distensión puede efectuarse tanto sin regeneración de energía mecánica en una o varias etapas a través de estrangulamiento como también con regeneración de energía mecánica (por ejemplo en una turbina o una bomba que corre al revés). Adicionalmente puede ser útil calentar el flujo (16) antes de la desorción. Este calentamiento se efectúa preferiblemente como intercambio de calor a 40 contraflujo con el flujo (17) en W6. Además puede ser útil calentar adicionalmente el flujo (16).

45 La desorción en K2 de propano y/o propeno puede efectuarse por destilación, a través de destello sencillo como también por un destilador. La desorción se apoya mediante la disminución de presión a 0,1 hasta 10 bar, particularmente 1 hasta 5 bar y preferiblemente 1,5 hasta 3 bar.

45 Si la desorción se efectúa por destilación. Este paso de separación puede efectuarse según todas las maneras conocidas para el técnico en la materia. Una forma particular de realización de la desorción es la evaporación instantánea de una etapa o la evaporación por distensión del solvente cargado en un aparato adecuado para ello. Puede ser práctico calentar el flujo (16) antes de la evaporación instantánea a 20 hasta 300°C, particularmente a 40 hasta 200°, preferiblemente a 50 hasta 150°C. El aparato está construido de tal manera que tanto la separación termodinámica entre el propano o el propeno y el solvente se efectúa bien, como también la separación fluidodinámica entre el gas y el líquido. El aparato puede ser de forma cilíndrica o esférica, como también de otras formas de construcción conocidas para el técnico en la materia. Si el aparato posee forma cilíndrica, este cilindro puede estar colocado vertical u horizontalmente. La afluencia hacia el aparato de evaporación instantánea se encuentra vertical visto por lo general entre la descarga de gas y de líquido. El aparato en el caso más sencillo no posee montajes adicionales. Para una mejor separación termodinámica se pueden instalar montajes como los conocidos al técnico en la materia para la destilación, y absorción, particularmente aquellos como se describieron arriba en el texto para la absorción. Para la separación fluidodinámica se pueden integrar adicionalmente montajes como los conocidos al técnico en la materia para la separación gas/líquido, como por ejemplo, tejidos, placas de desvío o similares en el aparato de evaporación instantánea. 55 Adicionalmente, el aparato de evaporación instantánea puede contener dispositivos que permiten una entrada de calor, como por ejemplo tubos o paredes de calentamiento.

60 Si está disponible aire o un medio similar de desorción (por ejemplo vapor de agua, nitrógeno, propano fresco u otro gas necesario en el proceso), éste se utiliza de manera práctica para apoyar el procedimiento de evaporación instantánea.

Una realización especial para esto es la desorción de varias etapas de los componentes volátiles propano y/o propeno con el flujo gaseoso de salida (25) hacia oxidación (obviamente en el caso de una etapa se desorben del flujo

de gas (10) todos los componentes absorbidos adicionalmente, así como las substancias formadas eventualmente en correspondencia a su volatilidad). En el caso más sencillo el flujo gaseoso de salida (25) es el aire necesario para la oxidación del propeno hasta acroleína o bien hasta ácido acrílico. La compresión del aire o del flujo de salida puede efectuarse tanto como después de la desorción. El flujo gaseoso de salida (25) puede contener junto al aire también 5 gas circulante del proceso de ácido acrílico, así como vapor de agua, propano fresco u otros componentes gaseosos inertes. Particularmente es favorable si durante la desorción del flujo de gas de salida (25) se conduce a contraflujo o flujo cruzado hacia el agente de absorción líquido. En el caso del contraflujo el aparato de desorción o desorbedor puede estar desarrollado como la columna de absorción descrita arriba en el texto.

10 La conducción de flujo cruzado puede ser práctica si durante la desorción se sobrepasa el rango de explosión. Ese es el caso si el flujo de gas de salida (25) es una mezcla de gas magra con respecto a la tendencia de combustión y el flujo (18) cargado con propano y/o propeno después de la desorción es una mezcla de gas grasa con respecto a la tendencia de combustión. En este contexto como "magra" se designa una mezcla de gas tiene un contenido de 15 substancias combustibles demasiado bajo como para ser inflamable; y como "grasa" se denomina en este contexto a una mezcla de gas con contenido de substancias combustibles tan alto como para ser inflamable.

20 En el caso de conducción de flujo cruzado, se recoge el flujo total de gas de salida no en un recipiente sino se divide en flujos parciales en varios sitios adecuados a lo largo de la columna de desorción y de tal manera que en ninguno sitio del aparato de desorción haya una mezcla de gas inflamable. La columna de desorción puede colocarse 25 vertical u horizontalmente.

25 Otra posibilidad de evitar la problemática de explosión en la desorción de componentes combustibles con flujos de gas que contienen O<sub>2</sub> es mezclar el flujo gaseoso de salida antes de entrar a la columna de desorción con una substancias (por ejemplo propano, propeno, metano, etano, butano, H<sub>2</sub>O, etc.) de tal forma que la mezcla gaseosa de 30 salida ya es "grasa" antes de entrar a la columna de desorción. Pero también es concebible fragmentar el flujo gaseoso de salida e introducir al recipiente de la columna de desorción un gas de salida libre de propano o propeno, para lograr el mejor empobrecimiento posible de propano y/o propeno en el flujo medio de absorción e introducir, por ejemplo, un gas de salida "saturado" con propano y/o propeno en el área de la columna de desorción, en la cual puede surgir una mezcla de gases inflamables.

35 El flujo medio de absorción (17) empobrecido de propano y/o propeno puede enfriarse después de un intercambio de calor a contraflujo (W6) y un aumento de presión con ayuda de una bomba (P1) en una o más etapas (por ejemplo en W7) y suministrarse por medio del conducto (24) de vuelta al absorbedor K1.

40 En general la desorción de varias etapas puede tener lugar en todas las presiones y temperaturas. Sin embargo son ventajosas las presiones que son menores y temperaturas que son mayores que en la absorción. En el caso presente las presiones están entre 1 y 5 bar, particularmente entre 2 y 3 bar y temperaturas entre 20 y 200°C, particularmente 30 y 100°C, particularmente se prefiere 35 y 70°C.

45 La proporción de los flujos entre el agente de absorción (17) y el gas de salida (25) obedece los requisitos termodinámicos y depende del número de etapas de separación, de la temperatura, de la presión y de las propiedades de desorción del agente de absorción y del grado requerido de separación. Son usuales proporciones de 1:1 hasta 50:1, particularmente 5:1 hasta 40:1, preferiblemente 10:1 hasta 30:1 en kg/kg con un números de etapas teóricas de 1 hasta 20, particularmente 2 hasta 15, preferiblemente 3 hasta 10.

50 En general el flujo gaseoso de salida cargado con propeno o propano y propeno se suministra sin otro tratamiento a las etapas de oxidación 2. Sin embargo puede ser práctico, según una forma de realización que no es conforme con la invención, que el flujo gaseoso de salida se suministre antes de la oxidación a otra etapa del método para reducir por ejemplo las pérdidas de agente de absorción co-desorbidas. La separación del agente de absorción del flujo gaseoso 55 de salida cargado para la oxidación se puede efectuar según todos los pasos de método conocidos al técnico en la materia. Una forma posible de realización es el enfriamiento brusco del flujo gaseoso de salida con agua. En este caso el medio de absorción se lava con agua del flujo gaseoso de salida. Este lavado o enfriamiento brusco puede efectuarse a la cabeza de la columna de desorción por un suelo de captura de líquidos (trampa) o en un aparato apropiado. Para apoyar el efecto de separación se pueden instalar montajes en el aparato de enfriamiento brusco, como los que conoce el técnico en la materia para la destilación, absorción y desorción y como los que fueron descritos arriba en el texto para absorción.

60 Igual es válido para el aparato de enfriamiento brusco, siempre que sea diseñado como un aparato propio. Después el agua que ha lavado al agente de absorción del flujo gaseoso de salida cargado con propeno o propano y propeno puede suministrarse a la mezcla de agua/agente de absorción (19) de una separación de fase D1 y el flujo gaseoso de salida (18) tratado se conduce a la etapa de oxidación de propeno 2 después de un precalentamiento previo.

65 La separación de fase puede efectuarse en todas las formas de realización conocidas para el técnico en la materia como se usan también por ejemplo en la extracción líquido/líquido. En el caso más sencillo los aparatos se ubican vertical u horizontalmente con o sin montajes, en los cuales se separa la fase de agente orgánico de absorción del agua para enfriamiento brusco. El diámetro a la relación de longitudes puede ser aquí de entre 1 a 1 hasta 100, particularmente 1 a 1 hasta 10, preferiblemente 1 a 1 hasta 3. El aparato puede manejarse anegado o con un colchón de gas. Para separar mejor la fase de agente de absorción el aparato puede estar provisto de un domo del cual se puede

substraer la fase orgánica. Para apoyar la separación de fase se pueden usar todos los montajes conocidos por el técnico en la materia, como por ejemplo tejidos, bujías de carrete o placas de desvío. Obviamente se pueden usar separadores de fase rotantes como por ejemplo centrífugas.

5      Despues de la fase de separación el agente de absorción separado (20) se suministra de vuelta a la desorción. El agua de enfriamiento puede antes de la entrada de vuelta al aparato de enfriamiento eventualmente suministrarse a un enfriamiento o calentamiento en un intercambiador de calor (W9). De la forma más favorable se bombean grandes cantidades de agua con ayuda de una bomba (P2). Se toman en consideración en el aparato de enfriamiento densidades de riego mayores de 30, particularmente mayores de 50 y preferiblemente mayores de 80 pero menores de 1000, 10     particularmente 500 y preferiblemente menores de 300 m<sup>3</sup> de agua por m<sup>2</sup> de superficie transversal libre del aparato de enfriamiento y por hora.

15     Las pérdidas de agua al enfriar pueden cubrirse por medio de condensado (21) pero también por medio de agua ácida (22) a partir del método de producción del ácido acrílico. Para evitar desniveles una parte del agua de enfriamiento como corriente de aseo (purga) (23) se aparta y se suministra al sistema de combustión o a algún otro tratamiento de desecho (por ejemplo en una planta depuradora).

20     El flujo gaseoso (18) para la oxidación 2 de propeno transcurre a una temperatura < 90°C, particularmente < 70°C a presiones de 1 hasta 3 bar, luego puede ser práctico suministrar más agua adicional. Esto se puede hacer añadiendo a la mezcla vapor de agua o por medio de saturación del flujo (18) en un saturador de agua, de la manera como es conocida por el técnico en la materia.

25     El flujo gaseoso tratado de esa manera posee una composición de 30 hasta 70% en volumen de N<sub>2</sub>, 5 hasta 20% en volumen O<sub>2</sub>, 2 hasta 15% en volumen de propeno, 2 hasta 40% en volumen propano, 0,5 hasta 25% en volumen de H<sub>2</sub>O, y contiene otros componentes como por ejemplo CO<sub>2</sub>, metano, etano, eteno, C<sub>4</sub>+. Se puede suministrar a la oxidación 2, la cual se puede realizar como se describió arriba o de lo conocido a partir de la literatura de patentes. En ese caso la oxidación de propeno o de acroleína en reactores de baño de sales se puede realizar por ejemplo Deggendorfer-Werft según el estado de la técnica o en otros tipos de reactor. Entre la etapa de oxidación 1 a acroleína y la etapa de oxidación 2 a ácido acrílico puede tener lugar o no una alimentación de corriente de aire o de agua. El 30     alto contenido de C<sub>3</sub> en el gas (18) para la oxidación 2 exige en cada caso el desacoplamiento del calor de reacción del espacio de reacción. Son adecuadas cargas de propeno de 50 hasta 350, particularmente 90 hasta 300, preferiblemente 100 hasta 250 N1 de propeno por litro de relleno de catalizador por hora.

35     La separación del ácido acrílico del gas de reacción (26) de la oxidación 2 en la etapa 3 puede efectuarse como se describe arriba con un solvente de alto punto de ebullición, como por ejemplo una mezcla de difil- y dimetilftalato, o mediante absorción en agua así como mediante condensación fraccionada.

40     La pureza del ácido acrílico puede efectuarse por desorción y destilación o por destilación azeotrópica o por cristalización.

45     El método descrito en la figura 7 sirve tanto para la instalación posterior de todos los aparatos existentes para la producción de acroleína y/o ácido acrílico como también en combinación con nuevas plantas de ácido acrílico.

50     De forma sorprendente se estableció que a pesar del residuo a esperar del agente de absorción en el gas B no se presentan problemas en la oxidación o en el catalizador de oxidación. No se pudieron observar problemas con ningún producto de oxidación que se haya formado durante la oxidación eventualmente del agente de absorción.

55     Fue sorprendente que en el método de la invención se pueda emplear una absorción. Al contrario a la adsorción empleada en la publicación japonesa JP-A-10 36311 la presente absorción empleada para propeno o propano y propeno es significativamente más ligera y más económica de manipular.

60     Además la presente invención ofrece la ventaja que la planta existente a partir de propeno para la producción de acroleína y/o ácido acrílico de manera favorable se puede reconvertir de la manera más favorable a propano como material de partida.

#### 55     Ejemplo comparativo

60     Se produce ácido acrílico según un método que se representa en la figura 7. Las siguientes cifras de referencias usadas se refieren a la figura 7.

65     2090 Nl/h del gas circulante (1) de la etapa de regeneración 3, que se obtiene a una temperatura de 30°C y una presión de 1,2 bar, se comprime con ayuda de un compresor V0 a 2,0 bar y se calientan a contraflujo en un intercambiador de calor W1 hacia el gas de reacción (2) a partir de la deshidrogenación de propano (PDH) a una temperatura de 450°C. los datos de presión en bar se refieren de aquí en adelante en este ejemplo a la presión absoluta.

65     El flujo de gas circulante (1) contiene 60,3% en volumen de N<sub>2</sub>, 1,2% en volumen de CO<sub>2</sub>, 0,5% en volumen de CO, 3,4% en volumen de O<sub>2</sub>, 1,9% en volumen de H<sub>2</sub>O, 32,2% en volumen de propano y 0,4% en volumen de propeno así como productos secundarios de la oxidación. Antes del calentamiento se agregan al flujo de gas circulante 170 Nl/h

## ES 2 276 808 T3

de propano fresco (3) y vapor de agua (4), antes de conducirse a la PDH. En calidad de propano fresco se usa propano técnico (> 98% de contenido de propano con 100 ppm en peso de porción de C<sub>4</sub>+). La proporción molar de propano a contraflujo es de 0,5.

5 La mezcla gaseosa se alimenta al reactor 1 de 4 reactores. El diámetro interior de reactores es de 50 mm. Los reactores son construidos de tal manera que se pueden manejar autotérmicamente. Cada reactor contiene un relleno de catalizador de una altura de 110 mm hecho de fibras (D = 3 mm, L = 5 mm).

10 En los 4 reactores el propano se convierte a 20% con una selectividad por propeno de 92%.

15 El gas de reacción (2) de la PDH contiene 44,9% en volumen de N<sub>2</sub>, 2,7% en volumen de CO<sub>2</sub>, 16,9% en volumen de H<sub>2</sub>O, 24,0% en volumen de propano, 5,8% en volumen de propeno, 5,5% en volumen de H<sub>2</sub> así como cantidades pequeñas de otros productos secundarios, por ejemplo etano, eteno, metano y C<sub>4</sub>+

20 15 El gas de reacción (2) de la PDH se obtiene a 520°C y 1,5 bar y se enfriá a 30°C. En esto se condensan en promedio cerca de 350 g de agua (11) por hora.

25 20 Después el flujo gaseoso enfriado (6) se comprime en una etapa en un compresor de pistones a 7,5 bar y se enfriá de nuevo a 30°C. El agua condensada (12) se junta con el condensado (11) y parcialmente de evapora y se le adiciona en mezcla al flujo de gas circulante 81). Otra parte (flujo 821) se alimenta al aparato de enfriamiento brusco. El resto se separa o expulsa.

30 25 2340 NI/h del flujo de gas (10) se conduce después al sumidero o recipiente de la columna de absorción K1 (manto metálico, diámetro interno = 80 mm, longitud de columna 3 m). 60% del volumen de la columna de absorción se llenan con elementos de empaque de la empresa Montz (Montz-Pak Tipo B1).

35 30 El flujo de gas (10) contiene 53,9% en volumen de nitrógeno, 3,3% en volumen de dióxido de carbono, 0,4% en volumen de agua, 28,8% en volumen de propano, 7,0% en volumen de propeno, 6,6% en volumen de hidrógeno así como cantidades mínimas de otros productos secundarios como por ejemplo etano, eteno, metano y C<sub>4</sub>+

40 35 A la cabeza de la columna de absorción K1 se conducen 35 kg/h de tetradecano pobre en C<sub>3</sub>- (24) de la columna de desorción con 30°C.

45 40 En el flujo de gas de salida (14) están contenidos 1150 ppm de volumen de propano y 750 ppm de volumen. El flujo gaseoso de salida (14) de la columna de absorción se distensiona por medio de una válvula controladora de presión a presión de ambiente y temperatura ambiente y después se quema.

50 45 El flujo medio de absorción (16) cargado se retira del recipiente o sumidero de la columna K1 se distensiona a 2,4 bar por una válvula reguladora de presión y se lleva a la cabeza de la columna de desorción K2.

55 50 La columna de desorción K2 posee dimensiones iguales que la columna de absorción K1 y se equipa de igual manera con cuerpos de relleno.

60 55 En el recipiente o sumidero de la columna de desorción se condujeron 1310 N1 de aire comprimido a 2,45 bar con 30°C. La columna de desorción se termostatizó a 40°C.

65 60 El gas de escape de la columna de desorción (2190 NI/h) contiene 30,7% en volumen de propano, 7,4% en volumen de propeno, 12,3% en volumen O<sub>2</sub>, 46,4% en volumen de N<sub>2</sub>, 1,5% en volumen de H<sub>2</sub>O y 1,6% en volumen de CO<sub>2</sub> y cantidades mínimas de tetradecano y se conduce a un aparato de enfriamiento que se encuentra a la cabeza de la columna de desorción K2.

70 65 La descarga del sumidero de la columna de desorción K2 se impulsa por la bomba P1 y el intercambiador de calor W7 a la cabeza de la columna de absorción K1.

75 70 El aparato de enfriamiento es una columna metálica con eventualmente 80 mm de diámetro interno y está equipada de la misma forma que en la columna de absorción K1 con montajes. El enfriado de agua se maneja a 30°C. En el aparato de enfriamiento cerca de 1201 de agua por hora se asperjen sobre el relleno. Del recipiente de sumidero del aparato de enfriamiento brusco se retira una mezcla de líquido con dos fases y se lleva a un separador de fases. El separador de fases es un recipiente con diámetro de 200 mm y 500 mm de longitud y contiene un tejido fino de alambre que se encuentra incorporado en el primer tercio del separador de fases colocado en dirección al flujo. La fase acuosa substraída del separador de fases D1 se bombea de vuelta a la cabeza del aparato de enfriamiento. En promedio se substraen por hora cerca de 1 g de tetradecano del separador de fases y se conduce al patrón de tetradecano. Las pérdidas de agua al enfriar se compensan por medio del condensado de agua (21).

80 75 El flujo gaseoso de escape del enfriamiento con agua se calienta a 200°C, antes de alimentarlo a la oxidación de dos etapas.

## ES 2 276 808 T3

La oxidación tiene lugar en tubos modelo con un diámetro interno de 26 mm y una longitud de 4 m. El primer tubo modelo se llena con 2,7 m de un catalizador, como se describe en EP-A-0 575 879 y el segundo tubo modelo se llena con 3 m de un catalizador como se describe en EP-A-0 017 000. Entre la primera y segunda etapas de oxidación se conduce adicionalmente 315 N1 de aire fresco.

5

La separación de ácido acrílico del gas de reacción (26) de la oxidación y la purificación de los mismos se efectúa como se describe en la EP-A-0 982 289.

Según este método se obtienen en promedio por hora 440 g de ácido acrílico primario (27) con > 99,5% de ácido acrílico.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. Un proceso para la preparación de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propano, comprendiendo el proceso los siguientes pasos:

(a) deshidrogenación homogénea y/o heterogénea de propano hasta propeno para dar lugar a propeno o a una mezcla A que comprende gas propano y propeno.

10 (b) separación de propeno o propane de la mezcla de gas A mediante absorción sobre un absorbente.

(c) separación del propeno o del propeno y propano del absorbente para dar lugar un propeno o un gas B que comprende propeno y propano y

15 (d) uso del gas B obtenido en la etapa (c) para una oxidación de propeno hasta acroleína y/o ácido acrílico, en el cual no se lleva a cabo una deshidrogenación catalizada heterogéneamente de propano sin un suministro de oxígeno entre las etapas (c) y (d), y en el cual la hidrogenación se lleva a cabo oxidativamente y la etapa (d) tiene lugar directamente después de la etapa (c).

20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso (b) la mezcla de gas A, en adición al propeno o al propeno y al propano, comprende por lo menos otro componente seleccionado de hidrógeno, nitrógeno y óxidos de carbono.

25 3. El proceso de acuerdo con las Reivindicaciones 1 ó 2, en el cual se usa en calidad de absorbente del paso (b) por lo menos un alcano de C8-C20 o un alqueno de C8-C20.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, en la cual la separación del propeno o del propeno y el propano del absorbente en el paso (c) se lleva a cabo por medio de depuración, evaporación de distención o flameado y/o destilación.

30 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual la deshidrogenación de propano en el paso (a) se lleva a cabo con un suministro de oxígeno.

35 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes en el cual después de que el paso (d) se ha llevado a cabo, el propano no convertido y, si es apropiado, el propeno se reciclan al paso (a).

40

45

50

55

60

65

FIG.1

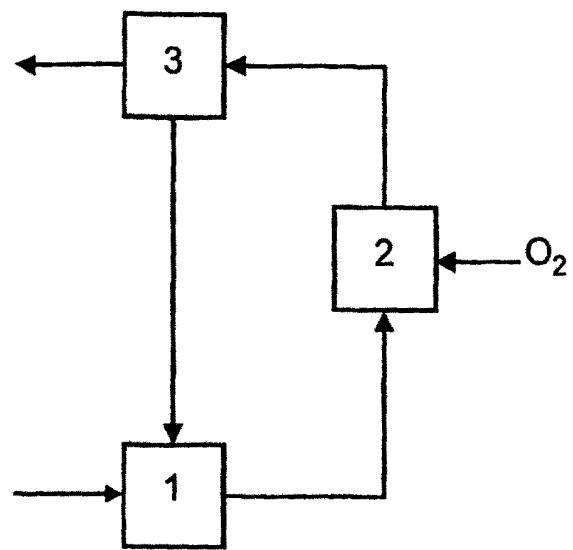


FIG.2

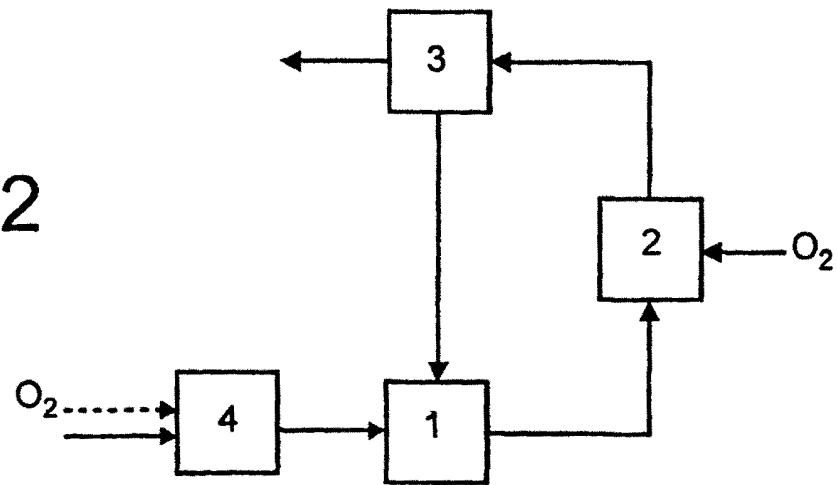
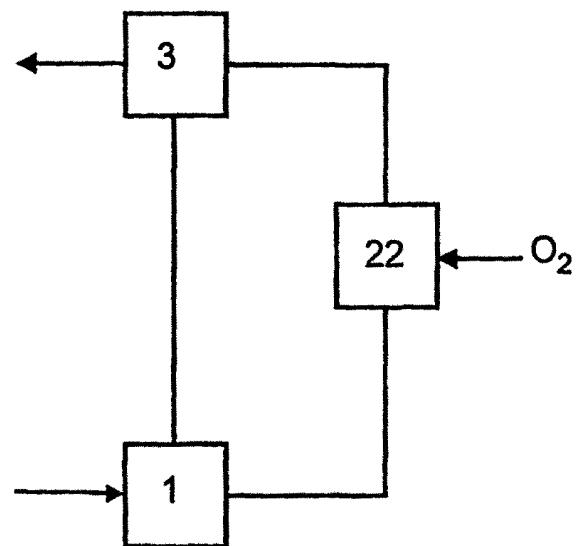
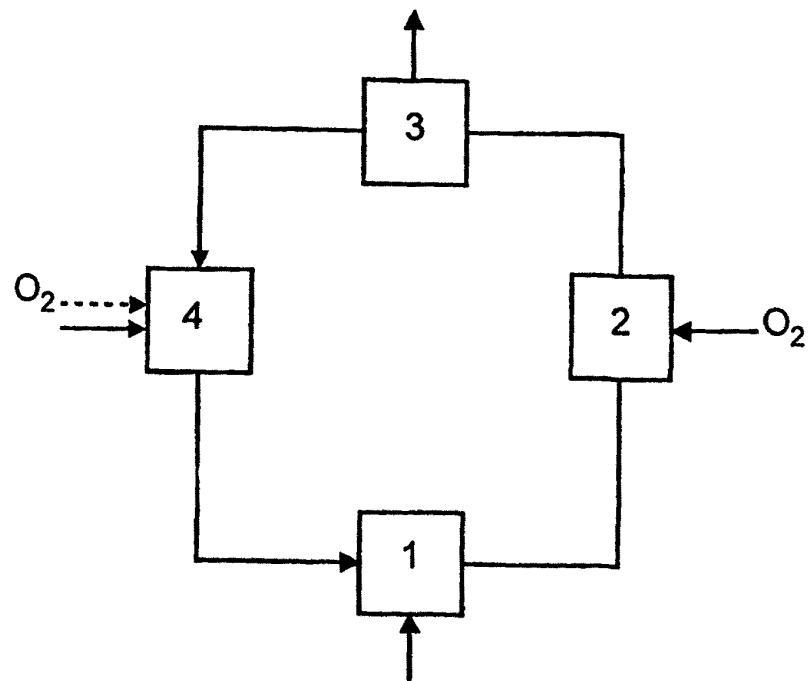


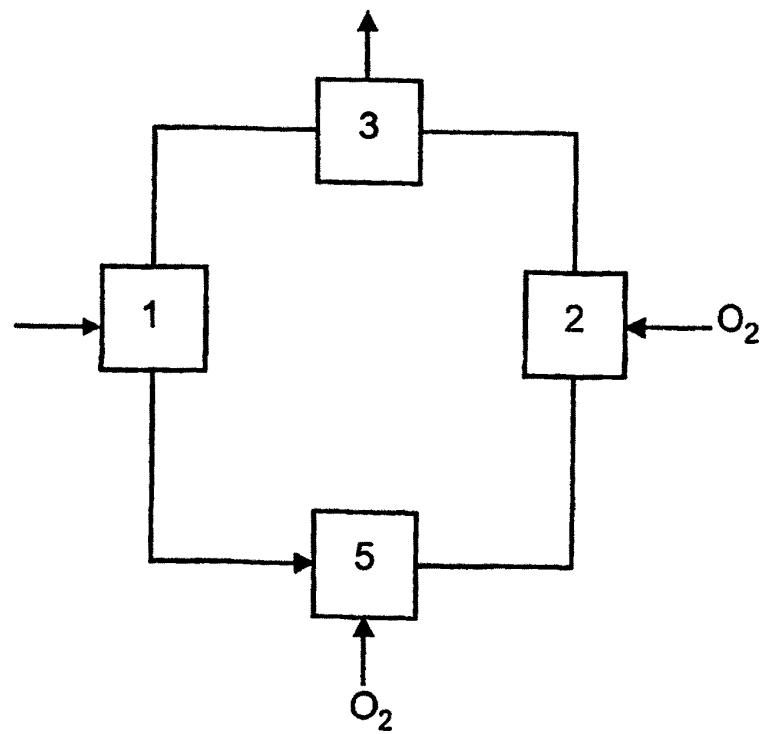
FIG.3



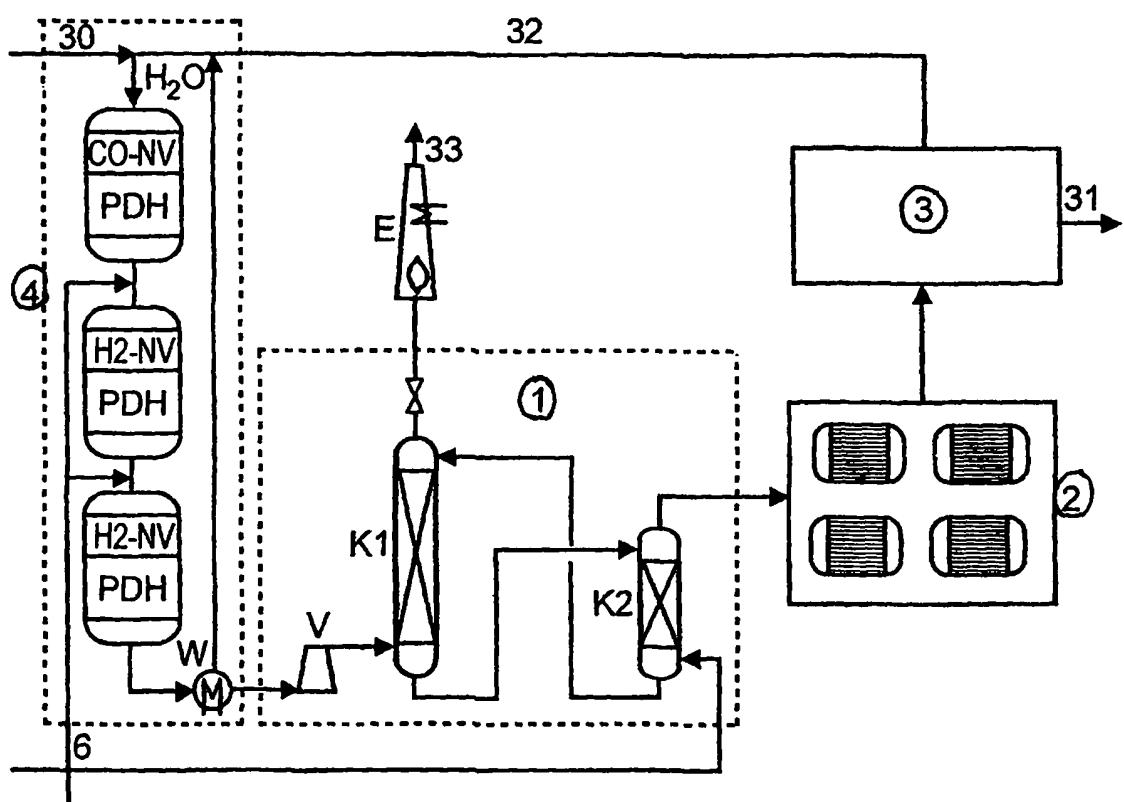
**FIG.4**



**FIG.5**



**FIG. 6**



**FIG. 7**

