



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0812290-3 B1



(22) Data do Depósito: 30/05/2008

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: PROCESSOS PARA RECARREGAMENTO DOS TUBOS DE REAÇÃO DE UM REATOR DE FEIXE DE TUBOS COM UM NOVO LEITO DE CATALISADOR FIXO, PARA OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL CATALISADA HETEROGENEAMENTE DE UM COMPOSTO DE PARTIDA ORGÂNICO, E PARA MANUTENÇÃO DE UMA OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL CATALISADA HETEROGENEAMENTE DE UM COMPOSTO ORGÂNICO

(51) Int.Cl.: B01J 8/06.

(30) Prioridade Unionista: 01/06/2007 DE 102007025869.2; 01/06/2007 US 60/941385.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): VOLKER SCHLIEPHAKE; KLAUS BOTT; ROLF-DIETER BECHER; KLAUS JOACHIM MÜLLER-ENGEL; JOCHEN PETZOLDT; ULRICH CREMER; ANDREAS RAICHLE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008056711 de 30/05/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/145739 de 04/12/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/11/2009

(57) Resumo: PROCESSOS PARA RECARREGAMENTO DOS TUBOS DE REAÇÃO DE UM REATOR DE FEIXE DE TUBOS COM UM NOVO LEITO DE CATALISADOR FIXO, PARA OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL CATALISADA HETEROGENEAMENTE DE UM COMPOSTO DE PARTIDA ORGÂNICO, E PARA MANUTENÇÃO DE UMA OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL CATALISADA HETEROGENEAMENTE DE UM COMPOSTO ORGÂNICO Processo para o recarregamento dos tubos de reação de um reator de feixe de tubos com um novo leito de catalisador fixo, em que uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto orgânico foi realizada previamente em um leito de catalisador fixo precedente compreendendo composições ativas de óxido de multielementos compreendendo Mo para formar uma mistura de gás produto compreendendo vapor, em que, antes do recarregamento, depósito sólido que se havia depositado nas paredes internas do tubo e que compreende óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio é removido por escovação com o auxílio de uma escova.

“PROCESSOS PARA RECARREGAMENTO DOS TUBOS DE REAÇÃO DE UM REATOR DE FEIXE DE TUBOS COM UM NOVO LEITO DE CATALISADOR FIXO, PARA OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL CATALISADA HETEROGENEAMENTE DE UM COMPOSTO DE PARTIDA ORGÂNICO, E PARA MANUTENÇÃO DE UMA OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL CATALISADA HETEROGENEAMENTE DE UM COMPOSTO ORGÂNICO”

A presente invenção refere-se a um processo para o recarregamento dos tubos de reação de um reator de feixe de tubos com um novo leito de catalisador fixo para realizar uma nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto de partida orgânico no novo leito de catalisador fixo, em que, antes da recarga dos tubos de reação do reator de feixe de tubos com o novo leito de catalisador fixo nos mesmos tubos de reação, realizou-se uma oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de um composto orgânico em um catalisador de leito fixo que foi disposto nestes tubos de reação e compreendeu, pelo menos, corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado para se obter uma mistura de gás produto compreendendo vapor, e o leito de catalisador fixo precedente, após esta oxidação parcial ter terminado, foi retirado dos tubos de reação.

Processos para a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de compostos orgânicos em leitos de catalisador fixo que são dispostos nos tubos de reação do reatores de feixes de tubos e que compreendem pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos (p. ex., óxido de multimetals) compreendendo o elemento Mo no estado oxidado são conhecidos para a preparação de químicos industriais, por exemplo, ácido acrílico, acroleína, ácido metacrílico, metacroleína, acrilonitrila e metacrilonitrila (cf., por

exemplo, WO 2005/030393, DE-A 10 2007 005, DE-A 10 2007 004 961, revelação de pesquisa *Research Disclosure* RD 2005/497012, EP-A 467144, EP-A 714700, US 2006/0205978 e DE-A 10 2004 025 445). Nestas oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, a mistura de gás produto compreende normalmente vapor, que geralmente é formada primeiramente como um subproduto da oxidação parcial e, em segundo lugar, em muitos casos é efetivamente adicionado à mistura de entrada de gás de reação como um gás diluente inerte.

Um reator de feixe de tubos é um dispositivo que compreende um feixe vertical de tubos de reação envolvidos por uma camisa de reator, sendo que ambas as pontas dos tubos de reação individuais são abertos e a ponta superior de cada ponta de tubo de reação é fechada hermeticamente no topo na camisa de reator e a extremidade da ponta inferior é fechada hermeticamente em um orifício de passagem de uma placa de tubo inferior fechada hermeticamente no fundo na camisa de reator, [sendo que] o exterior dos tubos de reação, a placa de tubo superior e a inferior e a camisa de reator delimitam conjuntamente o espaço que circunda o tubo de reação, e cada uma das duas placas de tubos são compreendidas por uma coifa do reator apresentando pelo menos um orifício. Na realização de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente em um reator de feixe de tubos do tipo referido, seus tubos de reação são carregados com um leito de catalisador fixo (um leito de catalisador fixo é enchido em seus tubos de reação; um leito de catalisador fixo é disposto em seus tubos de reação) e uma mistura de entrada de gás de reação que compreende o composto orgânico a ser oxidado parcialmente e introduz-se oxigênio molecular através do pelo menos um orifício em uma das duas coifas do reator, e a mistura de gás produto que compreende o produto-alvo que resulta, via a oxidação parcial em fase gasosa do composto orgânico a ser oxidado parcialmente, no produto-alvo desejado à medida que flui através do leito de catalisador fixo disposto nos tubos de

reação é removida via o pelo menos um orifício da outra coifa do reator, enquanto pelo menos um meio de troca de calor (geralmente líquido) é conduzido em torno dos tubos de reação no lado da camisa do reator de feixe de tubos. Normalmente, no caso do uso de pelo menos um meio de troca de calor líquido, ele é conduzido em torno dos tubos de reação de tal forma que cada uma das duas superfícies das duas placas de tubos confrontantes é molhada pelo meio de troca de calor líquido. O pelo menos um meio de troca de calor (por exemplo, líquido) é conduzido tipicamente no espaço que circunda o tubo de reação com uma temperatura T_H^{in} e sai do espaço que circunda o tubo de reação com a temperatura T_H^{out} , sendo que $T_H^{\text{out}} \geq T_H^{\text{in}}$. Em princípio, o pelo menos um meio de troca de calor também pode ser conduzido através do espaço que circunda o tubo de reação em forma gasosa ou no estado de ebulição. Exemplos de referidos reatores de feixes de tubos e oxidações parciais catalisadas heterogeneamente aqui realizados são revelados, por exemplo, pela EP-A 700893, DE-A 4431949, WO 03/057653, EP-A 1695954, WO 03/055835, WO 03/059857, WO 03/076373, DE 69915952 T2, DE-A 10 2004 018267, DE 20 2006 014 116 U1 e DE 102007019597.6, e também na arte anterior citada nos documentos previamente indicados.

De uma forma geral, os componentes do reator de feixe de tubos são fabricados de aço. Aço de fabricação útil é tanto o aço inoxidável (por exemplo, de materiais DIN número 1.4541 ou material 1.4571) e aço negro ou aço ferrítico (por exemplo, materiais DIN 1.0481, 1.0315 ou material 1.0425). Frequentemente, todos os componentes do reator de feixe de tubos são fabricados do mesmo tipo de aço. As coifas do reator são fabricadas, em muitos casos, de aço ferrítico e revestidas com placas de aço inoxidável no seu lado interior. Em alguns casos, a camisa de reator também é fabricada de um tipo de aço diferente com relação às outras partes do reator de feixe de tubos, porque é possível usar aço corrugado para sua produção.

O espaço definido pelo exterior dos tubos de reação, as duas placas de tubos e a camisa de reator, em conjunto, em cujo interior o pelo menos um meio de troca de calor (geralmente líquido) é conduzido, será referido neste documento como o espaço que circunda o tubo de reação.

5 Da maneira mais simples, no espaço que circunda o tubo de reação conduz-se apenas um meio de troca de calor (de preferência, líquido) (um procedimento do tipo referido também é referido como um método de 'uma zona' em um reator de feixe de tubos de uma zona). Ele é introduzido no espaço que circunda o tubo de reação tipicamente em sua extremidade superior ou em sua extremidade inferior com sua temperatura de entrada T_H^{in} 10 através de orifícios na camisa de reator, e conduzido de volta saindo do espaço que circunda o tubo de reação na extremidade oposta com a temperatura de saída T_H^{out} através de orifícios na camisa de reator.

Causado pela exotermicidade da oxidação parcial em fase 15 gasosa, $T_H^{\text{out}} \geq T_H^{\text{in}}$ durante a realização da oxidação parcial (igualdade refere-se ao caso do resfriamento evaporativo). Com o auxílio de um trocador de calor, o calor é removido tipicamente de uma porção ou de todo o meio de troca de calor (de preferência, líquido) conduzido para fora do espaço que circunda o tubo de reação antes que venha a ser reconduzido ao espaço que 20 circunda o tubo de reação com a temperatura T_H^{in} .

No espaço que circunda o tubo de reação, o meio de troca de calor (de preferência, líquido) pode ser conduzido, em princípio, em torno dos tubos de reação, no sentido simples de co-corrente ou de contra-corrente, para a mistura de gás de reação que flui nos tubos de reação. No entanto, ele 25 também pode ser conduzido em torno dos tubos de reação de uma maneira que percorre meandros com o auxílio de placas defletoras correspondentes, de tal forma que apenas sobre todo o espaço que circunda o tubo de reação exista uma co-corrente ou contra-corrente com relação à direção do fluxo da mistura de gás de reação nos tubos de reação. Quando o meio de troca de calor usado

é líquida nas mesmas condições de uso, ele deveria apresentar, apropriadamente de um ponto de vista da aplicação, um ponto de fusão na faixa de 0 a ou de 50 a 250°C, de preferência, de 120 a 200°C.

Exemplos de meios de troca de calor líquidos úteis incluem fusões de sais, como nitrato de potássio, nitrito de potássio, nitrito de sódio e/ou nitrato de sódio, e também fusões de metais, como potássio, sódio, mercúrio e ligas de metais diferentes. No entanto, também é possível usar líquidos iônicos (em que pelo menos um dos íons carregados de forma oposta compreende pelo menos um átomo de carbono) ou óleos transportadores de calor (por exemplo, solventes orgânicos com alto ponto de ebulição, como misturas de Diphyl[®] e dimetil ftalato). Exemplos de meios de troca de calor gasosos úteis incluem vapor sob pressão elevada ou, então, gases de combustão. A evaporação evaporativa, por exemplo, também

pode ser realizada com ebulição de água sob pressão.

Para melhorar a seletividade da formação do produto-alvo, a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto orgânico também pode, contudo, ser realizada como um método de múltiplas zonas (por exemplo, método de duas zonas) em um reator de feixe de tubos de múltiplas zonas (por exemplo, em um reator de feixe de tubos de duas zonas). Neste caso, (por exemplo, dois) meios de troca de calor substancialmente separados espacialmente (de preferência, líquidos) (que normalmente são do mesmo tipo) são conduzidos no espaço que circunda o tubo de reação (estes podem ser, por exemplo, separados por meio de placas de tubos separadoras que são instaladas no espaço que circunda o tubo de reação e apresentam orifícios de passagem correspondentes para os tubos de reação).

A seção longitudinal do tubo de reação sobre a qual o meio de troca de calor particular (de preferência, líquido) se estende representa uma zona de temperatura ou reação (o reator de feixe de tubos de uma zona

apresenta correspondentemente apenas uma zona de reação).

Na zona de temperatura particular, o meio de troca de calor (de preferência, líquido) pode ser conduzido como no método de uma zona (também relativamente à direção do fluxo da mistura de gás de reação). Com
5 relação à diferença entre T_H^{out} e T_H^{in} , com referência à zona de temperatura individual, as afirmações feitas com relação ao método de uma zona aplicam-se de uma maneira substancialmente idêntica.

Uma distinção gráfica entre um método de uma zona e um método de duas zonas (entre um reator de feixe de tubos de uma zona e um
10 reator de feixes de tubos de duas zonas) é mostrado esquematicamente, por exemplo, pelas figuras da DE 102007019597.6 e as figuras da EP-A 1695954. Métodos de múltiplas zonas, por outro lado, encontram-se descritas, por exemplo, em documentos EP-A 1734030, DE-A 10313214, DE-A 10313219, DE-A 10313211, DE-A 10313208 e no estado da técnica indicados nestes
15 documentos. Eles são vantajosos, em particular quando se seleciona uma elevada carga do leito de catalisador fixo com o composto orgânico a ser oxidado parcialmente. O carregamento do leito de catalisador fixo com mistura de gás de reação ou com uma mistura de gás de reação componente é compreendida como significando a quantidade de mistura de gás de reação ou
20 mistura de gás de reação componente em litros-padrão (l (STP); o volume que a quantidade correspondente poderia absorver teoricamente em forma gasosa a 0°C e 1 atm) que é conduzido através de um litro de leito de catalisador fixo (leitos inertes puros não são incluídos) por hora.

A mistura de entrada de gás de reação (ou então mistura de
25 entrada de gás de reação) propriamente dita pode, nos diferentes procedimentos no reator de feixe de tubos, ser conduzida nos tubos de reação seja do topo para baixo ou do fundo para cima (i.e. o pelo menos um orifício de alimentação pode encontrar-se na coifa do reator superior ou na coifa do reator inferior). O mesmo aplica-se à condução do meio de troca de calor (de

preferência, líquido).

A mistura de entrada de gás de reação, quando da entrada nos tubos de reação, pode ser preaquecida, em princípio, à temperatura do meio de troca de calor que flui no lado inferior da placa de tubos correspondente.

5 A temperatura da mistura de entrada de gás de reação, quando da entrada nos tubos de reação, também pode ser abaixo desta temperatura do meio de troca de calor. Isto é aconselhável quando os tubos de reação, na direção do fluxo da mistura de gás de reação, são carregados primeiro com uma seção longitudinal de corpos modelados que são inertes com relação à
10 oxidação parcial antes que inicie a seção cataliticamente ativa do leito de catalisador fixo compreendendo corpos modelados apresentando composição cataliticamente ativa. À medida que flui através desta seção inerte, a mistura de entrada de gás de reação pode então ser aquecida à temperatura do meio de troca de calor que flui em torno da seção de tubo de reação cataliticamente
15 ativa correspondente. Em princípio, uma mistura de entrada de gás de reação (a mistura de gás produto) pode ser introduzida (removida) através de mais do que um orifício de alimentação (orifício de remoção) presente na coifa do reator correspondente. De uma forma geral, contudo, tanto o fluxo de alimentação da mistura de entrada de gás de reação como a remoção da
20 mistura de gás produto são efetuados, cada um, através de apenas um orifício na coifa do reator correspondente.

 Frequentemente, uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto orgânico pode ser conectada de forma espacialmente imediata a jusante (neste caso, o produto-alvo da
25 oxidação parcial precedente é normalmente o composto orgânico a ser oxidado parcialmente na oxidação parcial a jusante) ou a montante de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de outro composto orgânico. Particularmente nestes casos, a introdução ou remoção da coifa do reator pode ser reduzida a um orifício de tubo cilíndrico (designado

como um orifício de tubo cilíndrico), que pode, por exemplo, formar uma transição cilíndrica para um pós-resfriador (cf., por exemplo, DE-A 10 2004 018267 e DE 102007019597.6).

Evidentemente, também é possível que duas oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, que representam duas etapas sucessivas de oxidação parcial de fase gás, sejam realizadas em sucessão imediata nas zonas de reação de um reator de feixe de tubos de múltiplas zonas (por exemplo, em um reator de feixe de tubos de duas zonas), sendo que neste caso a carga do leito de catalisador fixo nos tubos de reação do reator de feixe de tubos de múltiplas zonas altera-se normalmente de uma maneira correspondente na transição de uma etapa de reação para a próxima etapa de reação (cf., por exemplo, o desempenho de oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de múltiplos estágios no assim-chamado “reator simples” de acordo com EP-A 1388533, US-A 6069271, EP-A 990636, US-A 2006/0161019 e EP-A 1106598). Exemplos do desempenho de referidas oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de múltiplos estágios em um reator de feixe de tubos de múltiplas zonas (por exemplo, reator de feixe de tubos de duas zonas) são a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de propileno a ácido acrílico e de isobuteno a ácido metacrílico.

É de conhecimento comum que oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente são realizadas vantajosamente naqueles reatores de feixes de tubos em que tubos de reação, no escopo do que é possível, são fabricados, por um lado, de uma maneira muito uniforme (cf., por exemplo, WO 03/059857, DE-A 20 2006 014 116 U1 e EP-A 1471046) e, por outro lado, carregados com o mesmo leito de catalisador fixo de uma maneira muito uniforme (cf., por exemplo, US-A 4701101, EP-A 1466883, WO 03/057653, US-A 2006/245992 e US-A 2002/136678).

De acordo com o ensinamento da JP-A 2006-142288, a

superfície interna do tubo de reação deveria apresentar adicionalmente uma aspereza de superfície mínima de forma a assegurar uma carga muito uniforme dos tubos de reação com leito de catalisador fixo.

5 Também é de conhecimento no estado da técnica que oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente nos tubos de reação de um reator de feixe de tubos carregados com um leito de catalisador fixo podem ser realizadas durante períodos comparativamente longos (até vários anos) sem que o leito de catalisador fixo nos tubos de reação tenha sido renovado (carregado de novo) (cf., por exemplo, DE-A 103 50 822, DE-A 10
10 2004 025 445, EP-A 1 734 030 e o estado da técnica reconhecido nesses documentos). Quando o leito de catalisador fixo é finalmente exaurido, a operação do reator de feixe de tubos é interrompida e o leito de catalisador fixo gasto é substituído por um novo leito de catalisador fixo (os tubos de reação são recarregados com um novo leito de catalisador fixo).
15 Subsequentemente, o reator de feixe de tubos é retornado à operação e a mesma ou outra oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto orgânico é realizada no novo leito de catalisador fixo.

No dado contexto, a US-A 4.701.101 recomenda a limpeza dos tubos de reação de um reator de feixe de tubos em que uma oxidação em fase
20 gasosa parcial catalisada heterogeneamente foi realizada durante períodos prolongados, após ter terminado e o leito de catalisador fixo ter sido removido, em seu interior por meio de jateamento com areia “para remover qualquer vestígios de ferrugem ou de depósitos carbonáceos nas paredes dos tubos” (cf. transição da coluna 1 à coluna 2 na US-A 4.701.101), antes que os
25 tubos de reação do reator de feixe de tubos sejam novamente carregados com um leito de catalisador fixo fresco. No entanto, uma desvantagem deste procedimento é que ele é comparativamente oneroso e inconveniente (consideráveis quantidades de areia são necessárias, que subsequentemente precisam ser descartadas) e apresenta um efeito comparativamente abrasivo

(i.e. o diâmetro interno dos tubos de reação é cada vez mais ampliado (mas frequentemente de forma não-homogênea sobre os diferentes tubos de reação e seu comprimento) no caso do uso repetido do procedimento e, como um resultado, perde sua adaptação aos corpos de catalisador modelados selecionados usados).

Além disso, o método de jatear com areia é um método efetivo que é capaz de remover depósito particularmente persistente na parede interna dos tubos de reação e que se pretende remover, mas o uso uniformemente eficiente sobre todo o comprimento do tubo de reação só pode ser obtido apenas com dificuldade comparativa, que é porque o frequente jateamento com areia ocasiona a perda da constância do diâmetro interno do tubo de reação ao longo de seu comprimento e, no caso do uso sub-ótimo do procedimento, o depósito indesejado pode permanecer, em menor extensão, em torno da parte mediana do comprimento do tubo de reação (que pode ser de vários metros) (referido depósito indesejado prejudica, *inter alia*, a transferência do calor da reação do tubo de reação interior para o meio de troca de calor).

Como uma alternativa para a US-A 4.701.101, a JP-A 2006-159197 recomenda a lavagem dos tubos de reação de um reator de feixe de tubos em que uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente foi realizada durante períodos prolongados, após ter terminado e o leito de catalisador fixo ter sido removido, em seu interior com um líquido (de preferência, água), e, subsequentemente, a secagem dos mesmos antes que os tubos de reação do reator de feixe de tubos sejam carregados novamente com um leito de catalisador fixo fresco. Uma desvantagem deste procedimento é que ele só atua sobre aqueles depósitos nas paredes que estão presentes no interior dos tubos de reação e que são solúveis no líquido de lavagem usado. Outra desvantagem deste procedimento é que as soluções ou suspensões resultantes são geralmente corrosivas e

levam, *inter alia*, à formação de ferrugem solta e superfícies corroídas (que também são desvantajosas, *inter alia*, porque são capazes de catalisar oxidação plena).

Adicionalmente, este procedimento não é não-crítico pelo fato de que todos os catalisadores de leito fixo são sensíveis ao contato com fases líquidas e, geralmente, perdem pelo menos parcialmente sua atividade em caso de referido contato. Em outras palavras, a secagem final dos tubos de reação lavados (cujo número total se estende geralmente a vários milhares) não pode ser realizada, na verdade, de maneira quantitativa, de modo que isto resulta em dano à carga do novo leito de catalisador fixo (tipicamente, os poros da superfície de composição ativa enchem-se com fase líquida e, subsequentemente, esvaziam-se por si só, geralmente apenas com dificuldade, o que resulta em recobrimento dos sítios ativos da superfície do catalisador, o que reduz o desempenho do catalisador.

Constituiu, portanto, um objeto da presente invenção proporcionar um procedimento aperfeiçoado em relação aos procedimentos descritos do estado da técnica, que apresenta suas desvantagens apenas de forma reduzida, se de tudo.

Assim, verificou-se um processo para o recarregamento dos tubos de reação de um reator de feixe de tubos com um novo leito de catalisador fixo com o objetivo de realizar uma nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto de partida orgânico no novo leito de catalisador fixo, em que, antes da recarga dos tubos de reação do reator de feixe de tubos com o novo leito de catalisador fixo nos mesmos tubos de reação, realizou-se uma oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de um composto orgânico em um leito de catalisador fixo precedente que foi disposto nos tubos de reação e constituído de pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado

para se obter uma mistura de gás produto compreendendo vapor, e o leito de catalisador fixo precedente, após esta oxidação parcial ter terminado, foi retirado dos tubos de reação, sendo que, entre a remoção do leito de catalisador fixo precedente dos tubos de reação e a recarga destes tubos de reação com o novo leito de catalisador fixo, pelo menos em alguns dos tubos de reação um depósito sólido (película sólida) que compreende óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio e que se depositou sobre sua parede interna é removido pelo menos parcialmente por escovação com o auxílio de uma escova.

10 De acordo com a invenção prefere-se escovar os tubos de reação quando secos, i.e. na ausência de fase líquida.

O fundamento do procedimento inventivo é a observação de que, no curso da realização de oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente em um catalisador de leito fixo que compreende corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado, e em que a mistura de gás de reação (e conseqüentemente também a mistura de gás produto) compreende vapor (usado desde o início como gás diluente inerte e/ou formado apenas como um subproduto de oxidação parcial), no curso de operação prolongado da oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, óxido de molibdênio (particularmente trióxido de molibdênio e/ou seu hidrato) e/ou hidratos de óxidos de molibdênio (hidrato de óxido de molibdênio) escapam gradualmente da composição cataliticamente ativa (por exemplo, por meio de sublimação, que é promovida pela presença de vapor) e são novamente depositados na parede interna do tubo de reação como um fino depósito ou película (com uma espessura de, por exemplo, até 0,5 mm). Estas películas, contudo, apresentam uma capacidade de adesão apenas comparativamente restrita sobre a superfície interna do tubo de reação e podem, portanto, ser pelo menos parcialmente ou completamente

removidas (removidas por escovação) por meio de escovação convencional de uma maneira inteiramente satisfatória.

Além disso, a película que consiste substancialmente de óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio (este último termo também deve compreender hidróxidos de molibdênio) no lado interno dos tubos de reação protege os mesmos contra marcante formação de ferrugem, que é porque a medida comparativamente drástica de jateamento com areia para remover quantidades significativas de ferrugem formadas no curso da oxidação parcial pode ser descartada nos casos inventivos.

Também é vantajoso, com relação a isto, que a deposição de óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio nos tubos de reação carregados com leito de catalisador fixo seja particularmente marcada onde a formação indesejada de depósitos de carbono normalmente é particularmente problemática. Este é tipicamente o caso em uma zona limitada além do assim-chamado ponto quente da carga do leito de catalisador fixo na direção do fluxo. Como oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente normalmente são reações marcadamente exotérmicas, a temperatura da mistura de gás de reação no curso da passagem reativa através do leito de catalisador fixo normalmente é diferente da temperatura do meio de troca de calor fluido que flui em torno do leito de catalisador fixo por fora dos tubos de catalisador. Encontra-se tipicamente acima da temperatura de entrada do meio de troca de calor T_H^{in} na zona de reação correspondente (zona de temperatura) e passa através de um máximo absoluto (ponto quente máximo) ou cai partindo de um valor absoluto máximo (se apropriado, via outros máximos relativos) ao longo de uma zona de reação. Onde estão presentes temperaturas comparativamente elevadas da mistura de gás de reação, não só é incrementada a tendência à decomposição térmica dos constituintes orgânicos da mistura de gás de reação para formar constituintes comparativamente ricos em carbono que são depositados novamente na

superfície interna do tubo de reação em regiões relativamente frias, mas também é incrementada a taxa de transferência de óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio na fase gás, nestas regiões, que é porque os depósitos semelhantes a carbono no caso inventivo, em contraste com aqueles da US-A 4.701.101, se de tudo, geralmente se formam onde uma película de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio já se depositou, que é porque a remoção de referidos depósitos semelhantes a carbono nas paredes internas do tubo de reação também não requer o método de remoção comparativamente drástico de jatear com areia nos casos inventivos. Ao invés, referidos depósitos semelhantes a carbono, de acordo com a invenção, não seriam depositados imediatamente na parede interna do tubo de reação, mas, ao invés, sobre referidas películas já depositadas de óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio. Portanto, elas não são capazes de se incrustarem imediatamente na parede interna do tubo de reação, mas, ao invés, se de tudo, nas películas de, substancialmente, óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio que aderem de forma comparativamente moderada na parede interna do tubo de reação, que é porque elas também podem ser removidas por meio de escovação no caso inventivo. Isto é tanto mais verdadeiro pelo fato de que, na operação de longo prazo de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente inventiva, a redução da atividade do leito de catalisador fixo que é estabelecida ao longo do tempo de operação é geralmente neutralizada pela diminuição gradual de T_H^{in} do pelo menos um meio de troca de calor. Este aumento também é acompanhado normalmente por um aumento das temperaturas de pontos quentes mencionadas que então, tipicamente, causam significativa decomposição térmica apenas por exceder uma temperatura limitante. Em outras palavras, em um momento em que uma película protetora compreendendo óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio já se formou sobre a superfície interna do tubo de reação.

Por uma oxidação plena de um composto orgânico com oxigênio molecular compreende-se aqui que o composto orgânico é convertido sob a ação reativa de oxigênio molecular, de tal forma que todo o carbono presente no composto orgânico é convertido a óxidos de carbono, e todo o hidrogênio presente no composto orgânico [é convertido] a óxidos de hidrogênio. Todas as conversões diferentes de um composto orgânico sob a ação reativa de oxigênio molecular são resumidas neste documento como oxidações parciais de um composto orgânico.

Em particular, por oxidações parciais, como mencionado neste documento, deve-se compreender conversões de compostos orgânicos sob a ação reativa de oxigênio molecular em que o composto orgânico a ser oxidado parcialmente, após a reação ter terminado, compreende pelo menos mais um átomo de oxigênio na forma quimicamente ligada do que antes da realização da oxidação parcial.

Um gás diluente que se comporta de forma substancialmente inerte nas condições da oxidação parcial de fase gás catalisada heterogeneamente é compreendido, neste documento, como significando aqueles gases diluentes cujos constituintes na mistura de gás de reação presentes nas condições da oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente - sendo cada constituinte considerado sozinho - permanecem inalterados numa proporção superior a 95 % em mol, de preferência, numa proporção superior a 99 % em mol. Eles têm a tarefa, primeiramente, de absorver parte do calor de reação e conduzi-lo para fora do reator de feixe de tubos como um constituinte da mistura de gás produto, e, em segundo lugar, de assegurar que a mistura de gás de reação encontra-se geralmente fora da faixa explosiva. Gases diluentes inertes vantajosos para oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente relevantes de acordo com a invenção são, por exemplo, N_2 , CO_2 , vapor, gases nobres e, em muitos casos, também hidrocarbonetos saturados (por exemplo, em uma

oxidação parcial de compostos orgânicos insaturados) ou misturas de todos ou de porções dos possíveis gases diluentes inertes previamente indicados.

Óxidos de múltiplos elementos (frequentemente óxidos de multimetais) que compreendem o elemento Mo no estado oxidado devem ser compreendidos neste documento como significando óxidos de múltiplos elementos em que o Mo tem um número de oxidação positivo. O número de oxidação do Mo é compreendido como significando o número de carga que o Mo tem quando os elétrons de ligação no óxido de múltiplos elementos (particular) em questão são atribuídos ao parceiro de ligação mais eletronegativo, em cada caso (cf. *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie* [Fundamentals of general and inorganic chemistry] [Fundamentos da Química geral e inorgânica], Verlag Sauerländer, Aarau, 1973, páginas 73/74).

De forma particularmente frequente, o Mo em óxidos de múltiplos elementos relevantes de acordo com a invenção tem o número de oxidação +VI.

Os reagentes presentes na mistura de gás de reação de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente (O_2 e o composto orgânico) são convertidos à medida que a mistura de gás de reação é conduzida através do leito de catalisador fixo disposto nos tubos de reação durante o tempo de residência dos reagentes na superfície do catalisador.

A temperatura de reação nos tubos de reação é controlada, *inter alia*, via pelo menos um meio de troca de calor conduzido no espaço que circunda o tubo de reação.

Os tubos de reação no reator de feixe de tubos são, como já mencionado, água fabricados de aço ferrítico ou de aço inoxidável, e apresentam frequentemente uma espessura de parede de alguns poucos mm, por exemplo, de 1 a 3 mm. Seu diâmetro interno é usualmente de alguns poucos cm, por exemplo, de 10 a 50 mm, frequentemente de 20 a 30 mm. O

comprimento do tubo estende-se normalmente a alguns poucos metros (um comprimento típico do tubo de reação é na faixa de 1 a 10 m, frequentemente de 2 a 8 m ou a 6 m, em muitos casos de 2 a 4 m).

Apropriadamente, de um ponto de vista da aplicação, o
5 número de tubos de reação (tubos de trabalho) acomodados no reator de feixe de tubos monta a pelo menos 1000, frequentemente a pelo menos 3000 ou 5000 e, em muitos casos, a pelo menos 10.000. Frequentemente, o número de tubos de catalisador acomodados no reator de feixe de tubos é de 15.000 a 30.000 ou de 40.000 a 50.000. Reatores de feixes de tubos apresentando um
10 número de tubos de catalisador acima de 50.000 são usualmente a exceção. No espaço que circunda o tubo de reação, os tubos de reação são dispostos normalmente em distribuição substancialmente homogênea, sendo que a distribuição é selecionada vantajosamente de tal forma que a distância dos eixos internos centrais de tubos de reação mutuamente adjacentes (o assim-
15 chamado afastamento dos tubos de reação) é de 25 a 55 mm, frequentemente de 35 a 55 mm. Tubos de trabalho são diferenciados tipicamente dos tubos térmicos, como descrito, por exemplo, pela EP-A 873783. Enquanto que os tubos de trabalho são aqueles tubos de reação em que se realiza efetivamente a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, tubos
20 térmicos servem à finalidade primária de monitorar e controlar a temperatura de reação nos tubos de reação. Para este fim, os tubos térmicos compreendem normalmente, adicionalmente ao leito de catalisador fixo, um *thermowell* [n.t.: medidor de temperatura] que é conduzido ao longo do centro do tubo térmico e é carregado meramente com um sensor de temperatura. De uma
25 forma geral, o número de tubos térmicos em um reator de feixe de tubos é muito menor do que o número de tubos de trabalho. Normalmente, o número de tubos térmicos é ≤ 20 .

Vantajosamente, de acordo com a invenção, no processo de acordo com a invenção, pelo menos em 10 % de todos os tubos de reação, de

preferência, em pelo menos 20 % ou em pelo menos 30 % de todos os tubos de reação, de forma particularmente vantajosa em pelo menos 40 % ou em pelo menos 50 % de todos os tubos de reação, de forma mui particularmente vantajosa em pelo menos 60 % ou em pelo menos 70 % de todos os tubos de reação e, na melhor hipótese, em pelo menos 80 % ou em pelo menos 90 % ou em 100 % de todos os tubos de reação, entre a retirada do leito de catalisador fixo precedente dos tubos de reação e a recarga destes tubos de reação com o novo leito de catalisador fixo, um suporte sólido (película sólida) que compreende óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio e que foi depositado na parede interna é removido por meio de escovação, pelo menos parcialmente com o auxílio de uma escova.

De preferência, de acordo com a invenção, o depósito sólido relevante, no curso da escovação inventivo, é removido do tubo de reação escovado em particular numa proporção de pelo menos 25 % de seu peso, mais preferivelmente, numa proporção de pelo menos 50 % de seu peso ou numa proporção de pelo menos 75 % de seu peso e, da forma mais preferível, numa proporção de pelo menos 90 % em peso ou numa proporção de pelo menos 95 % de seu peso, ou completamente.

Neste documento, por escova deve-se compreender qualquer corpo modelado que pode ser movido através de um tubo de reação e, no processo, remove por desbaste (desgasta) o depósito relevante na parede interna do tubo de reação. De uma forma geral, referidos corpos modelados apresentam uma superfície não lisa. Apropriadamente de um ponto de vista da aplicação, eles são tais a não danificarem significativamente a parede interna do tubo de reação quando eles são movidos através de um tubo de reação. A maior dimensão de referidos corpos modelados (a linha reta direta mais longa que conecta dois pontos sobre a superfície do corpo modelado) é normalmente pelo menos 50 % do diâmetro interno do tubo de reação a ser escovado de acordo com a invenção, na maior parte dos casos até mesmo pelo

menos 75 %, ou pelo menos 100 %, ou pelo menos 125 % deste diâmetro interno. No caso mais simples, ele pode ser, por exemplo, um pistão raspador (por exemplo, em forma de um cubo de espuma cúbica) com uma superfície áspera que, por exemplo, meramente toca a parede interna do tubo de reação relevante com sua superfície áspera e, por exemplo, pode ser impelido através do tubo de reação a ser limpo usando-se ar comprimido, por exemplo, contra a gravidade.

De preferência, de acordo com a invenção, corpos modelados úteis do tipo referido são primariamente, contudo, escovas convencionais, que são formadas normalmente de um corpo de base (por exemplo, de madeira, metal e/ou plástico) e uma cabeça de escova (as cerdas). Cabeças de escova úteis para o processo de acordo com a invenção são fibras minerais (p. ex., fibras de vidro), fibras naturais (p. ex., cerdas animais), fibras sintéticas (p. ex., nylon), fibras sintéticas com revestimento abrasivo (p. ex., Thonyl), e também fios metálicos lisos ou corrugados (p. ex., aço ferrítico, aço inoxidável, latão, bronze, aço plaqueado com zinco).

Escovas úteis que utilizáveis, em princípio, para um processo de acordo com a invenção incluem escovas rotativas, escovas redondas, escovas de duto, escovas cônicas, escovas de tubo cilíndricas, escovas de tubo cônicas, escovas de tubo retangulares e escovas espirais (sendo que estas últimas são particularmente preferidas de acordo com a invenção).

Em escovas com uma cabeça trançada, o corpo de base é normalmente um corpo neutro circular. Por exemplo, insere-se feixes de arames nos orifícios perfurados na borda e, depois, são torcidos. Seu projeto é geralmente redondo.

No caso de escovas estampadas, introduz-se feixes de cabeça nos orifícios de um corpo de base e estes são ancorados. Meios de ancoragem são alças de arame ou âncoras específicas confeccionadas em metal laminado.

Nas escovas de orifício circular que são, em princípio, escovas

redondas, a cabeça é pressionada entre um tubo e um anel. Como já indicado, seu projeto é sempre redondo (altura (comprimento) $\leq$ diâmetro externo). Construídos em segmentos, eles também podem ser projetados como rolos (altura (comprimento) $>$ diâmetro externo).

5 No caso das escovas rígidas, a construção de base é usualmente uma tira de metal laminada curvada, em cuja dobra a cabeça é fixada por meio de um arame de fixação. Em princípio, a construção de base deste tipo de escova também pode ser produzido de plásticos. Seus projetos podem ser, por exemplo, retos, helicoidais, em forma de rolo (embobinados
10 em torno de um eixo) ou formados livremente.

Em casos favoráveis de acordo com a invenção, o corpo da escova (o corpo de base) não é aberto por meio de corte, mas meramente aberto mui finamente por meio de perfuração. Arames são puxados através destes orifícios, em torno dos quais os feixes de cerdas são conduzidos
15 individualmente. Subsequentemente, orifícios são fechados hermeticamente por meio de tampas pequenas do lado terminal. Este método complicado assegura uma vida muito prolongada da escova.

Através do diâmetro da escova é possível, *inter alia*, controlar adicionalmente a velocidade periférica ou a velocidade axial e,
20 consequentemente, o desempenho da escova. O diâmetro da escova e o comprimento da cabeça particular são fatores determinantes para o resultado do processo inventivo de tratamento de tubos de reação. A combinação de diâmetros relativamente pequenos de corpos de escova e de comprimentos relativamente longos de extensões de cabeça resulta em escovas
25 comparativamente flexíveis (“macias”) cujo uso assegura um tratamento de superfície particularmente delicado. Um maior diâmetro de corpo de escova, em combinação com comprimentos de cabeça curtos (comprimentos das cerdas) do material de cabeça ocasiona escovas mais agressivas (“mais duras”) que podem ser usadas, por exemplo, no caso de formação

relativamente severa de depósito relevante de acordo com a invenção.

De maneira vantajosa, de acordo com a invenção, o processo de acordo com a invenção será realizado de tal forma que ele se inicia com uma escova “mais dura” e o processo termina com uma escova “mais macia”.

5 Este procedimento assegura, de uma maneira particularmente simples, que a superfície do interior do tubo de reação, no curso da escovação inventivo, não seja arranhada e/ou desgastada abrasivamente no caso de uso repetido.

Até mesmo o perfil de exigência para a aspereza da superfície interna do tubo de reação de acordo com o ensinamento da JP-A 2006-142288
10 também pode ser satisfeito com este procedimento durante a operação do reator de feixe de tubos de uma maneira simples de acordo com a invenção durante muitos anos.

A densidade de cabeça de uma escova é o número de pontas de arame por unidade de superfície do corpo de base da escova. Densidades
15 elevadas de cabeça asseguram tipicamente bons resultados sobre a aplicação do processo de acordo com a invenção e um tempo de vida incrementado da escova usada. Uma cabeça em forma de espiral (especificamente no caso de um corpo de base cilíndrico (i.e., por exemplo, no caso de uma escova redonda ou escova de rolo ou escova tubular)) é, como já indicado,
20 particularmente preferido para o processo de acordo com a invenção. Montado sobre um eixo de rotação flexível (geralmente, escovas vantajosas de acordo com a invenção apresentam uma fixação no eixo que se dá de um lado ou em dois lados), a escova move-se efetivamente por si só no tubo de reação a ser escovado (no caso de concordância do sentido de rotação do eixo
25 e do sentido de rotação da espiral). Desta maneira, é particularmente simples impelir a escova de limpeza à frente no tubo de reação a ser limpo. Neste caso, ângulos particularmente vantajosos de inclinação da espiral são de 5 a 50°, de preferência, de 10 a 40° ou de 15 a 25° ou de 25 a 35°. Em lugar de guiar a escova para o interior do tubo de reação em um eixo rotativo, em uma

concretização mais simples do processo de acordo com a invenção, a escova também pode ser movida em movimentos alternantes no interior do tubo fixada em uma haste ou sobre uma mola. Em lugar de uma espiral de cabeça simples, também é possível projetar uma escova redonda (ou tipo rolo ou tubular) vantajosa de acordo com a invenção, com uma espiral de cabeça
5 dupla ou múltipla.

A espessura das cerdas em escovas vantajosas de acordo com a invenção pode ser, por exemplo, de 0,08 a 1,20 mm.

Prefere-se de acordo com a invenção uma espessura da escova
10 (particularmente no caso de arames de metal) que se situa na faixa de 0,1 a 0,5 mm.

Em princípio, é vantajoso, de um ponto de vista da aplicação, no processo de acordo com a invenção que o diâmetro da escova não seja maior do que a largura interna do tubo de reação a ser limpo. Vantajosamente,
15 de um ponto de vista da aplicação, o diâmetro da escova é de 0,1 a 2 mm, frequentemente de 0,5 a 1,5 mm, abaixo da largura interna do tubo de reação a ser limpo (a largura interna refere-se sempre ao tubo de reação livre de depósitos).

São particularmente vantajosas de acordo com a invenção
20 escovas de tubo cilíndricas com uma cabeça espiral. A largura do cilindro é vantajosamente de 4 a 25 cm, de forma particularmente vantajosa de 6 a 15 cm. O material de cabeça usado também pode ser o mesmo material de que os próprios tubos de reação são fabricados. A cabeça de arame é, de preferência, lisa e não corrugada. O comprimento da cabeça geralmente não é inferior a 20
25 % do raio interno do tubo de reação e, tipicamente, e não é superior a 80 % do raio interno do tubo de reação. Um material de cabeça que é geralmente favorável de acordo com a invenção consiste, por exemplo, de materiais DIN 1.4310 e 1.4401. Deve-se considerar que, para este fim, também é possível usar materiais DIN 1.4301 e 1.4571.

Quando a escova é impelida com uma haste no tubo de reação, velocidades periféricas típicas de acordo com a invenção são de 25 a 35 m/s no caso de uma cabeça lisa (particularmente no caso de arame de metal) e de 15 a 25 m/s no caso de uma cabeça corrugada.

5 O material desbastado do depósito interno no tubo de reação gerado no processo de acordo com a invenção, na concretização mais simples, pode ser coletado na extremidade inferior do tubo de reação (ele normalmente cai através da tela da grade de suporte, no caso dos corpos de catalisador modelados). De maneira vantajosa, a grade de suporte grade de suporte é
10 removida antes da limpeza inventiva do tubo de reação inventivo. Em uma concretização do procedimento inventivo que é preferido de um ponto de vista da aplicação, o material desbastado gerado pela escovação é sugado para fora do tubo de reação particular assim que é formado. Um procedimento dióxido de titânio é preferível considerando pontos de vista da segurança.
15 Neste caso, o pelo menos um orifício de sucção pode ser montado no corpo de base da escova e/ou em uma mangueira elástica de sucção separada introduzida no tubo de reação paralelamente à escova. No caso de uma concretização de sucção do processo de acordo com a invenção, o orifício do tubo de reação é fechado e normalmente fechado hermeticamente na placa de
20 tubos superior do reator de feixe de tubos durante a realização do processo, e a haste que impele a escova e/ou a mangueira de sucção também são conduzidos e fechados hermeticamente neste compartimento.

O processo de acordo com a invenção é um processo comparativamente exigente e ainda complicado (em média, a limpeza
25 inventiva de 20 a 40 tubos de reação consome uma escova; a limpeza inventiva de 22.000 tubos de reação ocupa cerca de 200 horas/homem). No entanto, ele é superior a processos do estado da técnica não só porque pode ser realizado com manutenção comparativamente boa do material da parede do tubo de reação e, no entanto, com alta eficiência de limpeza. Uma inspeção

endoscópica dos tubos de reação fornece informação sobre a ação de limpeza. Adicionalmente, o procedimento inventivo pode ser usado em qualquer lugar.

De forma mui particularmente vantajosa de acordo com a invenção, o reator de feixe de tubos é fabricado de aço ferrítico de tipo DIN 1.0425. Para as placas do reator, tubos de reação e coifas do reator, usa-se também frequentemente o aço com número de material DIN 1.0481 ou 1.0315, e, no caso da camisa do reator, usa-se em muitos casos aço com número de material DIN 1.0345. No entanto, aquela coifa do reator através da qual a mistura de entrada de gás de reação flui entrando é plaqueada, vantajosamente de um ponto de vista da aplicação, com aço austenítico (de preferência de tipo DIN 1.4541 ou de tipo DIN 1.4571). Espessuras típicas de revestimento com placas são de cerca de 3 mm.

Particularmente no caso de reatores de feixes de tubos com uma seção transversal relativamente grande de suas placas de tubos, é vantajoso, de um ponto de vista da aplicação, deixar uma região sem tubos no centro do reator de feixe de tubos, e, ao invés, suportar a placa de tubos superior nesta região. A afirmação de que os tubos de reação são fechados hermeticamente nos orifícios de passagem na placa de tubos superior e inferior expressa que não há meios de passagem para o meio de troca de calor entre a parede externa do tubo de reação e a parede da alma do tubo (ou a parede do orifício de passagem, ou então capas do orifício de passagem). Referido fechamento hermético pode ser efetuado como descrito, por exemplo, na DE 202006014116 U1. De uma maneira correspondente, a circunferência da placa superior e inferior também é incorporada na camisa de reator do reator de feixe de tubos de tal forma que não haja entre as mesmas meios de passagem para o meio de troca de calor. No entanto, na placa de tubos superior é encontra-se disposta, no caso do uso de a meio de troca de calor líquido, uma conexão com a bomba de meio de troca de calor que assegura a desgaseificação do espaço que circunda o tubo de reação e

assegura que o meio de troca de calor líquido molhe a placa de tubos superior (cf., por exemplo, EP-A 987057). De outra forma, um reator de feixe de tubos de uma zona é configurado, de preferência, como descrito na DE-A 4431949.

A temperatura T_H^{in} do pelo menos um meio de troca de calor (de preferência, líquido) na oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de um composto orgânico situa-se tipicamente na faixa de 200 a 500°C, frequentemente na faixa de 250 a 400°C e, em muitos casos, na faixa de 250°C a 310°C.

O teor de vapor da mistura de entrada de gás de reação na oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente pode ser, em princípio, de 0 (desaparecendo).

Nestes casos, é essencial para a invenção que o H_2O seja formado como um subproduto da oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente. De outra forma, o processo de acordo com a invenção é particularmente vantajoso quando o teor de vapor da mistura de entrada de gás de reação na oxidação parcial de fase gás precedente é $> 0\%$ em volume. É particularmente vantajoso quando este teor de vapor da mistura de entrada de gás de reação é de $\geq 0,1$ a 60 % em volume, ou de $\geq 0,2$ a 50 % em volume, ou de $\geq 0,3$ a 40 % em volume, ou de $\geq 0,4$ a 30 % em volume, ou de $\geq 0,5$ a 25 % em volume, ou de $\geq 0,75$ a 20 % em volume, ou de ≥ 1 a 15 % em volume, ou de ≥ 2 a 10 % em volume. Em virtude de sua capacidade de calor específica, o vapor é geralmente um gás diluente inerte excelente para as oxidações parciais de fase gás precedentes e, em muitos casos, apresenta um efeito benéfico sobre a atividade de catalisador.

A pressão de trabalho é uma oxidação parcial de fase gás precedente catalisada heterogeneamente pode ser, ou abaixo da pressão convencional (por exemplo, até 0,5 bar, a mistura de gás de reação é sugada através) ou acima da pressão convencional. Tipicamente, a pressão de trabalho previamente indicada é em valores de 1 a 5 bar, frequentemente de

1,5 a 3,5 bar. Normalmente, a pressão de trabalho em uma oxidação parcial de fase gás precedente não excederá 100 bar.

Uma fonte útil para o oxigênio molecular requerida para uma oxidação parcial de fase gás precedente na mistura de entrada de gás de reação incluem ar, oxigênio molecular puro, ar depletado de nitrogênio molecular ou outras misturas de gás inerte e oxigênio molecular.

O teor da mistura de entrada de gás de reação do composto orgânico a ser oxidado parcialmente sob catálise heterogênea, em uma oxidação parcial de fase gás precedente, pode ser de até 50 % em volume ou mais. Frequentemente, este conteúdo será de ≥ 2 a 20 % em volume, ou de ≥ 4 a 12 % em volume. Quando a mistura de entrada de gás de reação compreende o oxigênio molecular numa quantidade subestequiométrica com base na oxidação parcial desejada, a quantidade excessiva do composto orgânico a ser oxidado parcialmente presente na mistura de entrada de gás de reação pode funcionar, em princípio, como um gás diluente inerte. Quando a mistura de entrada de gás de reação compreende oxigênio molecular numa quantidade superestequiométrica baseada na oxidação parcial, a quantidade é, vantajosamente de um ponto de vista da aplicação, frequentemente selecionada de tal forma que a composição da mistura de entrada de gás de reação se encontre fora da faixa de composição explosiva.

Por razões de um tempo de vida muito longo do catalisador, a proporção do oxigênio molecular na mistura de entrada de gás de reação de uma oxidação parcial de fase gás precedente será selecionada, de forma geralmente vantajosa, de tal forma que a mistura de gás produto da oxidação parcial de fase gás precedente ainda compreenderá excesso de oxigênio molecular (por exemplo, até 3 % em volume).

A taxa de fluxo volumétrico do meio de aquecimento (do pelo menos um meio de troca de calor (de preferência, um meio de troca de calor líquido)) no espaço que circunda o tubo de reação em uma oxidação parcial

de fase gás precedente é tipicamente tal que a elevação da temperatura (causada pela exotermicidade da reação) do pelo menos um meio de troca de calor (de preferência, líquida), desde seu ponto de entrada no reator até seu ponto de saída do reator, é de ≥ 0 a 15°C ou a 10°C , frequentemente de ≥ 2 a 8°C , frequentemente de ≥ 3 a 6°C .

O carregamento do leito de catalisador fixo com o composto orgânico a ser oxidado parcialmente em uma oxidação parcial de fase gás precedente será geralmente de ≥ 50 l (STP)/l•h, usualmente ≥ 75 l (STP)/l•h, em muitos casos ≥ 100 l (STP)/l•h. Usualmente, este carregamento será, contudo, ≤ 600 l (STP)/l•h.

O carregamento do leito de catalisador fixo com mistura de entrada de gás de reação em uma oxidação parcial de fase gás precedente será frequentemente ≥ 1500 l (STP)/l•h, ou ≥ 2000 l (STP)/l•h, ou ≥ 2500 l (STP)/l•h, ou ≥ 3000 l (STP)/l•h, ou ≥ 4000 l (STP)/l•h. De uma forma geral, o carregamento previamente indicado na oxidação parcial de fase gás precedentes é, contudo, em valores de ≤ 6000 l (STP)/l•h, ou ≤ 5000 l (STP)/l•h.

A conversão do composto orgânico a ser oxidado parcialmente em uma oxidação parcial de fase gás precedente será tipicamente ≥ 50 % em mol frequentemente ≥ 70 % em mol, em muitos casos ≥ 80 % em mol e frequentemente ≥ 90 % em mol (com base em passagem única da mistura de gás de reação através do leito de catalisador fixo). A seletividade da formação do produto-alvo será tipicamente ≥ 70 % em mol, frequentemente ≥ 80 % em mol e em muitos casos ≥ 90 % em mol.

De outra forma, as condições limítrofes de uma oxidação parcial de fase gás precedente catalisada heterogeneamente são, vantajosamente de um ponto de vista da aplicação, de uma maneira global, selecionadas normalmente de tal forma que a diferença de temperatura entre o ponto quente máximo da mistura de gás de reação nas zonas de reação

individuais (zonas de temperatura) do reator de feixe de tubos e a T_H^{in} particular acompanhante da zona de temperatura, mesmo durante operação de longo prazo, não excede geralmente a 80°C. Usualmente, esta diferença de temperatura, mesmo durante operação de longo prazo, é $\leq 70^\circ\text{C}$,
5 frequentemente de 20 a 70°C ou a 50°C; esta diferença de temperatura, mesmo durante operação de longo prazo, é, de preferência, baixa.

Além disso, as condições limítrofes previamente indicadas são selecionadas tipicamente de tal forma que a “sensibilidade à temperatura pico-para-sal” (cf. definição na EP-A 1106598), particularmente durante a
10 operação de longo prazo, é $\leq 9^\circ\text{C}$, mas $\leq 7^\circ\text{C}$, ou $\leq 5^\circ\text{C}$, ou $\leq 3^\circ\text{C}$.

Em muitos casos, em uma oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente inventiva, em pelo menos 25 % em peso, ou em pelo menos 50 % em peso, ou em pelo menos 75 % em peso ou no total dos corpos de catalisador modelados do leito de catalisador fixo
15 disposto nos tubos de reação, a composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado.

Tipicamente, referidos óxidos de múltiplos elementos compreendendo Mo no estado oxidado são aqueles óxidos de múltiplos elementos que, assim como o Mo, também compreendem pelo menos um dos
20 elementos Bi, V, P e Fe no estado oxidado. Em princípio, o termo óxido de múltiplos elementos significa que a composição de óxido cataliticamente ativo, bem como o oxigênio e Mo, também compreende pelo menos um outro elemento (geralmente mais de um outro elemento). De forma particularmente frequente, composições de óxido cataliticamente ativas úteis para a oxidação
25 parcial de fase gás precedente são aquelas (particularmente contendo Mo) que compreendem mais de um elemento metálico, especificamente elemento de metal de transição. Neste caso, faz-se referência a composições de óxido de multimetals. De uma forma geral, composições de óxido de múltiplos elementos cataliticamente ativas (particularmente aquelas que compreendem

Mo) não são misturas físicas simples de óxidos de seus constituintes elementares, mas, ao invés, misturas heterogêneas de poli-compostos complexos destes elementos.

5 A composição cataliticamente ativa dos catalisadores do leito de catalisador fixo de uma oxidação parcial de fase gás precedente (particularmente no caso de composições de óxido ativo de múltiplos elementos contendo Mo) é usada normalmente modelada em corpos modelados com uma ampla variedade de geometrias diferentes (como os assim-chamados corpos de catalisador modelados geométricos), para
10 configurar o leito de catalisador fixo nos tubos de reação do reator de feixe de tubos (para carregar os tubos de reação com o leito de catalisador fixo). Por exemplo, corpos modelados geométricos úteis do tipo referido incluem esferas, tabletes, extrudados, anéis, espirais, pirâmides, cilindros, prismas, cubóides, cubos, etc.

15 No caso mais simples, o corpo modelado geométrico pode consistir apenas de composição cataliticamente ativa que, se apropriado, pode ser diluída com assistentes de modelagem e/ou material inerte. Referidos corpos de catalisador modelados geométricos são referidos tipicamente como catalisadores não-suportados.

20 No caso de catalisadores não-suportados, a modelagem pode ser realizada, por exemplo, compactando-se o material de pó cataliticamente ativo (por exemplo, uma composição de óxido ativo de múltiplos elementos pulverulento) à geometria desejada do catalisador (por exemplo é possível indicar, por exemplo, tabletização, sinteração ou extrusão). É possível
25 adicionar assistentes de modelagem. Alternativamente, uma composição de precursor pulverulento pode ser compactada à geometria desejada do catalisador, e o corpo modelado geométrico resultante pode ser convertido por meio de tratamento térmico (se apropriado em uma atmosfera compreendendo oxigênio molecular) ao corpo modelado de óxido de múltiplos elementos

cataliticamente ativo (cf., por exemplo, US 2005/0263926).

Deve-se considerar que a modelagem também pode ser efetuada de tal forma que um corpo modelado geométrico constituído de material cataliticamente inativo (de material inerte) seja revestido com a
5 composição ativa (também referido a seguir como “corpo de suporte modelado” ou, abreviando, como “corpo de suporte”).

Alternativamente, também é possível revestir com composição de precursor e converter ao catalisador ativo por meio de tratamento térmico subsequente (se apropriado em uma atmosfera compreendendo oxigênio
10 molecular). Da maneira mais simples, o revestimento pode ser efetuado, por exemplo, por meio de umidificação da superfície de um corpo de suporte inerte com um meio de um ligante líquido e, subsequentemente, aderir composição ativa pulverulenta ou composição de precursor pulverulenta sobre a superfície umidificada. Os catalisadores obteníveis desta maneira são
15 referidos como catalisadores revestidos.

Corpos de suporte inertes vantajosos para muitas oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente são óxidos de alumínio poroso ou não-poroso, óxido de silício, dióxido de tório, óxido de zircônio, carbetos de silício ou silicatos, como silicato de magnésio ou silicato de
20 alumínio (por exemplo, esteatita C220 da CeramTec), mas também metais, por exemplo, aço inoxidável ou alumínio (cf., por exemplo, US 2006/0205978).

Em lugar de revestir o corpo de suporte inerte (inerte, aqui, significa geralmente que, quando a mistura de gás de reação é conduzida
25 através de um tubo de catalisador carregado apenas com corpos de suporte inertes nas condições de reação, a conversão dos reagentes é ≤ 5 % em mol, usualmente ≤ 2 % em mol) com composição ativa pulverulenta ou com composição de precursor pulverulenta, o corpo de suporte também pode, em muitos casos, ser impregnado com uma solução da substância cataliticamente

ativa ou com uma solução de uma substância de precursora e, então, o solvente pode ser volatilizado e, se apropriado, pode seguir-se uma redução química e/ou tratamento térmico (se apropriado em uma atmosfera compreendendo oxigênio molecular). Os corpos de catalisador modelados geométricos que resultam por esta via são referidos tipicamente como catalisadores suportados ou impregnados.

Compreende-se por dimensão longitudinal L de referidos corpos de catalisador modelados geométricos (como é bastante geralmente o caso de corpos modelados geométricos neste documento) a linha direta mais longa possível que conecta dois pontos sobre a superfície do corpo de catalisador modelado. Ela é (também no caso de corpos inertes modelados geométricos) usualmente de 1 a 20 mm, frequentemente de 2 a 15 mm e, em muitos casos, de 3 ou 4 a 10 ou a 8 ou a 6 mm. No caso de anéis, a espessura da parede também é, tipicamente, de 0,5 a 6 mm, frequentemente de 1 a 4 ou a 3 ou a 2 mm.

O leito de catalisador fixo não consiste de um leito de um tipo único de corpos de catalisador modelados geométricos que é uniforme ao longo do tubo de catalisador individual em todas as oxidações parciais de fase gasosa precedente catalisadas heterogeneamente sobre o leito de catalisador fixo disposto nos tubos dos reatores de feixes de tubos. Em lugar disto, o leito de catalisador fixo, sobre todo o comprimento do tubo de catalisador, também pode consistir de uma mistura homogeneizada de uma pluralidade de (i.e. pelo menos dois) tipos mutuamente diferenciáveis S^i de corpos de catalisador modelados geométricos ou de corpos de catalisador modelados geométricos e corpos inertes modelados geométricos (i.e. uma mistura do tipo referido pode consistir de pelo menos dois tipos mutuamente diferenciáveis de corpos de catalisador modelados geométricos, ou de um tipo único de corpos de catalisador modelados geométricos e de um tipo único de corpos inertes modelados geométricos, ou de pelo menos dois tipos de corpos de catalisador

modelados geométricos mutuamente diferenciáveis e um tipo único de corpos inertes modelados geométricos, ou de pelo menos dois tipos de corpos de catalisador modelados geométricos mutuamente diferenciáveis, e pelo menos dois tipos de corpos inertes modelados geométricos mutuamente diferenciáveis). Possíveis características diferenciadoras dos diferentes tipos S^i são o tipo de geometria, o tipo de composição ativa, o tipo de material de suporte, etc. Materiais úteis para os corpos inertes modelados geométricos incluem os mesmos materiais que já foram recomendados para os corpos de suporte modelados geométricos inertes para os catalisadores revestidos e, substancialmente, não intervêm no curso da oxidação parcial em fase gasosa. Em princípio, todos os corpos de suporte modelados inertes também são úteis como corpos inertes modelados geométricos para diluir corpos de catalisador modelados geométricos em um leito de catalisador fixo. Uma diluição do tipo referido permite que a atividade específica-para-volume de um leito de catalisador fixo seja ajustada especificamente à exigência da oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente particular.

A expressão “mistura homogeneizada” significa que foram realizadas medidas para misturar os diferentes tipos de corpos modelados geométricos (ou as diferentes dimensões longitudinais em um tipo) de forma homogênea entre si. No caso ideal, a mistura homogênea, ao longo da qual toda a seção longitudinal atinge a média estatística, também com relação ao tipo individual em particular.

Em muitos casos, uma carga de tubo de catalisador (um enchimento de tubo de catalisador) com um leito de catalisador fixo, contudo, também consiste de uma pluralidade de seções longitudinais mutuamente diferenciáveis instaladas lado a lado (em sucessão) (leito de catalisador fixo (longitudinal), seções de leito catalisador). Neste caso, cada seção longitudinal individual pode ser configurada uniformemente sobre todo seu comprimento, como já foi detalhado para um tubo de catalisador carregado

uniformemente sobre o comprimento total do tubo de catalisador. Na transição de uma seção de leito intrinsecamente homogênea para a próxima seção de leito intrinsecamente homogênea, a configuração (composição) do leito altera-se abruptamente. Ao longo de um tubo de catalisador individual, isto dá origem a leitos de catalisador fixos que apresentam uma estrutura heterogênea. Faz-se também referência a um enchimento estruturado (ou leito) dos tubos de catalisador. No início (observado na direção do fluxo do gás de reação que flui através do tubo de catalisador) e/ou na extremidade do tubo de catalisador, o leito de catalisador fixo é frequentemente concluído com um único leito de corpos inertes modelados geométricos.

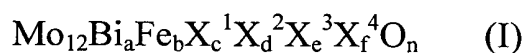
Exemplos de referidos enchimentos estruturados dos tubos de catalisador são descritos, *inter alia*, nos documentos US 2006/0161019, EP-A 979 813, EP-A 090 744, EP-A 456 837, EP-A 1 106 598, US 5.198.581 e US 4.203.903.

De uma forma geral, o enchimento de um tubo de catalisador com um leito de catalisador fixo estruturado é configurado de tal forma que a atividade específica-para-volume do leito de catalisador fixo aumente na direção do fluxo do leito de catalisador fixo. A atividade específica-para-volume de uma seção longitudinal intrinsecamente homogênea de uma carga de leito de catalisador fixo de um tubo de catalisador é incrementada quando, com o carregamento constante do tubo de catalisador como na seção longitudinal correspondente do tubo de catalisador em condições de reação de outra forma idênticas (i.e. composição idêntica da mistura de gás de reação, carregamento idêntico da carga do leito de catalisador fixo com mistura de gás de reação e temperatura de entrada idêntica do transportador de calor e condições de fluxo idênticas do transportador de calor), resulta uma conversão incrementada de reagentes (com base em uma única passagem da mistura de gás de reação através do tubo de catalisador).

As afirmações feitas neste documento aplicam-se

particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente compreende pelo menos corpos de catalisador modelados (ou consistem apenas de referidos corpos de catalisador modelados numa proporção de pelo menos 25 %, ou numa proporção de pelo menos 50 %, ou numa proporção de pelo menos 75 %, ou numa proporção de 100 % de seu peso) cuja composição ativa é um óxido de multielementos que compreende o elemento Mo no estado oxidado, com a condição de que o coeficiente estequiométrico molar do Mo nos elementos da composição ativa de óxido de múltiplos elementos diferentes de oxigênio apresente o valor mais elevado.

Todas as afirmações feitas neste documento são válidas, particularmente, quando o leito de catalisador fixo precedente compreende pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos da fórmula geral I



em que

- $\text{X}^1 =$ níquel e/ou cobalto,
 $\text{X}^2 =$ tálio, um metal alcalino e/ou um metal alcalino-terroso,
 $\text{X}^3 =$ zinco, fósforo, arsênico, boro, antimônio, estanho, cério, chumbo, vanádio, cromo e/ou tungstênio,
 $\text{X}^4 =$ silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,
 $a =$ 0,2 a 5,
 $b =$ 0,01 a 5,
 $c =$ 0 a 10,
 $d =$ 0 a 2,
 $e =$ 0 a 8,
 $f =$ 0 a 10, e
 $n =$ um número que é determinado pela valência e a frequência dos elementos em I diferentes de oxigênio.

Todas as afirmações feitas neste documento são válidas,

particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente consiste de uma proporção de pelo menos 25 %, ou numa proporção de pelo menos 50 %, ou pelo menos 75 % de seu peso, ou apenas de corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos I (como já [indicado] neste documento, leitos inertes puros no leito de catalisador fixo não são considerados no cálculo dos percentuais em peso).

A preparação de catalisadores não-suportados e catalisadores revestidos (particularmente anulares) correspondentes é descrita, por exemplo, na US 2005/0263926, na DE-A 10313209, no WO 02/30569, no WO 2005/030393, na Divulgação de Pesquisa [*Research Disclosure* RD] 2005/497012, na DE-A 102007005606 e na DE-A 102007004961 (e no estado da técnica indicado nestes documentos).

Os documentos previamente indicados e a US 2006/0161019 recomendam referidos corpos de catalisador modelados (particularmente anulares) especialmente para uma oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de propileno a acroleína ou acroleína e ácido acrílico, e de isobuteno a metacroleína ou metacroleína e ácido metacrílico. A EP-A 970942 recomenda referidos corpos de catalisador modelados em particular para uma amoxidação catalisada heterogeneamente de propileno a acrilonitrila, ou de isobuteno a metacrilonitrila, como a oxidação parcial de fase gás precedente.

Uma geometria de anel particularmente relevante para uma das oxidações parciais de fase gás precedentes previamente indicadas no caso de corpos de catalisador não-suportados modelados de óxido de multielementos (I) é, por exemplo, a geometria E (diâmetro externo) x I (diâmetro interno) x L (comprimento, altura) = 5 mm x 2 mm x 3 mm.

Outras geometrias de anel de catalisador não-suportado de óxido de multimetals (I) E x I x L vantajosas para oxidações parciais de fase gás precedentes são as geometrias 5 mm x 2 mm x 2 mm, ou 5 mm x 3 mm x

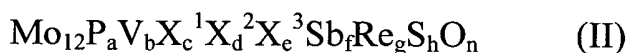
3 mm, ou 5,5 mm x 3.5 mm x 3 mm, ou 6 mm x 4 mm x 3 mm, ou 6,5 mm x 4.5 mm x 3 mm, ou 7 mm x 5 mm x 3 mm, ou 7 mm x 3 mm x 7 mm, ou 7 mm x 4 mm x 7 mm.

Considerando as composições ativas da estequiometria da fórmula geral I, o coeficiente estequiométrico b é, de preferência, de 2 a 4, o coeficiente estequiométrico c é, de preferência, de 3 a 10, o coeficiente estequiométrico d é, de preferência, de 0,02 a 2, o coeficiente estequiométrico e, de preferência, de 0 a 5 e o coeficiente estequiométrico f é, vantajosamente, de 0,5 ou 1 a 10.

Mais preferivelmente, os coeficientes estequiométricos previamente indicados encontram-se simultaneamente nas faixas preferidas previamente indicadas.

Além disso, X^1 é, de preferência, cobalto, X^2 é, de preferência, K, Cs e/ou Sr, mais preferivelmente, K, X^3 é, de preferência, tungstênio, zinco e/ou fósforo, e X^4 é, de preferência, Si. Mais preferivelmente, as variáveis de X^1 a X^4 possuem, cada uma, simultaneamente as definições previamente indicadas.

Todas as afirmações feitas neste documento também são válidas, particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente compreende pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos da fórmula geral II



em que

X^1 = potássio, rubídio e/ou cério,

X^2 = cobre e/ou prata,

X^3 = cério, boro, zircônio, manganês, nióbio e/ou bismuto,

a = de 0,5 a 3

b = de 0,01 a 3,

c = de 0 a ou de 0,2 a 3,

d = de 0 a ou de 0,01 a 2,

e = de 0 a 2,

f = de 0 a ou de 0,01 a 2,

g = de 0 a 1,

5 h = de 0 a ou 0,001 a 0,5, e

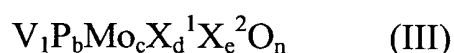
n = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em II diferentes de oxigênio.

Todas as afirmações feitas neste documento são válidas particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente consiste de uma
 10 proporção de pelo menos 25 %, ou de uma proporção de pelo menos 50 %, ou de uma proporção de pelo menos 75 % de seu peso ou apenas de corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos II. Corpos de catalisador modelados com um óxido de multielementos II como a composição ativa são particularmente vantajosos para uma oxidação
 15 parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de compostos orgânicos C_4 (por exemplo, de n-butano a anidrido maleico) e, mui particularmente, para um de metacroleína a ácido metacrílico. Por exemplo, o procedimento pode ser como descrito na EP-A 467144 e como descrito na DE-A 102007005606 (e como descrito no estado da técnica indicado nestes
 20 dois documentos).

A preparação de corpos de catalisador modelados de oxido de multielementos II também é encontrada nos dois documentos previamente indicados. Para uma oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de metacroleína a ácido metacrílico, prefere-se
 25 particularmente corpos de catalisador não-suportados com formato anular em que $E \times I \times L = 7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 6,9 \text{ mm}$ (ou $\times 7,0 \text{ mm}$).

Todas as afirmações feitas neste documento também são válidas, particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente compreende pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição

ativa é um óxido de multielementos da fórmula geral III



em que

X^1 = pelo menos um elemento do grupo que consiste de Fe, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn e Nb,

5 X^2 = K, Na, Rb, Cs e/ou Tl,

b = de 0,9 a 1,5,

c = > 0 a 0,2, de preferência, de 0,0001 a 0,1,

d = de 0 a 0,1,

e = de 0 a 0,1, e

10 n = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em III diferentes de oxigênio.

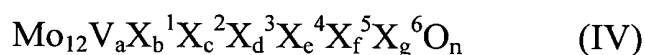
Todas as afirmações feitas neste documento são válidas, particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente consiste de uma proporção de pelo menos 25 %, ou de uma proporção de pelo menos 50 %, ou
15 de uma proporção de pelo menos 75 % de seu peso, ou apenas de corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos III.

Corpos de catalisador modelados apresentando um óxido de multielementos III como a composição ativa são vantajosos, particularmente
20 para a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de hidrocarbonetos apresentando pelo menos 4 átomos de carbono (particularmente n-butano, n-butenos e/ou benzeno) a anidrido maleico como a oxidação parcial de fase gás precedente.

De maneira vantajosa, eles são catalisadores não-suportados
25 anulares. Geometrias de anel vantajosas são, por exemplo, $E \times I \times L = 6,6 \text{ mm} \times 3,7 \text{ mm} \times 4,2 \text{ mm}$ ou $5 \text{ mm} \times 2,5 \text{ mm} \times 3,2 \text{ mm}$. De outra forma, é possível usar as condições de processo de oxidação parcial recomendadas nos documentos US-A 5011945, WO1997/012674, WO 03/078310, WO

01/68245, DE-A 102005035978 e DE-A 102007005606. Os documentos previamente indicados também descrevem a preparação de corpos de catalisador modelados de óxido de multielementos (III).

Além disso, todas as afirmações feitas neste documento são válidas, particularmente quando o leito de catalisador precedente compreende pelo menos um corpo de catalisador modelado cuja composição ativa é um óxido de multielementos da fórmula geral IV



em que

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

$\text{X}^2 =$ Cu, Ni, Co, Fe, Mn e/ou Zn,

$\text{X}^3 =$ Sb e/ou Bi,

$\text{X}^4 =$ um ou mais metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) e/ou H,

$\text{X}^5 =$ um ou mais metais alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr, Ba),

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

$a =$ de 1 a 6,

$b =$ de 0,2 a 4,

$c =$ de 0 a 18, de preferência, de 0,5 a 18,

$d =$ de 0 a 40,

$e =$ de 0 a 2,

$f =$ de 0 a 4,

$g =$ de 0 a 40 e

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

Todas as afirmações feitas neste documento são válidas, particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente consiste de uma proporção de pelo menos 25 %, ou de uma proporção de pelo menos 50 %, ou de uma proporção de pelo menos 75 % de seu peso, ou apenas de corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos

IV.

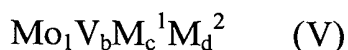
Corpos de catalisador modelados apresentando um óxido de multielementos IV como a composição ativa são vantajosos, particularmente para a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de acroleína a ácido acrílico como a oxidação parcial de fase gás precedente. De maneira vantajosa, os corpos de catalisador modelados aqui são catalisadores revestidos (particularmente anulares), conforme obtenível, por exemplo, de acordo com a DE-A 102004025445, DE-A 10350822, DE-A 102007010422, US 2006/0205978, EP-A 714700 e DE 102007010422.9, e o estado da técnica indicado nestes documentos. A espessura de revestimento da composição ativa pode ser de 10 a 1000 μm , de preferência, de 50 a 500 μm e, mais preferivelmente, de 150 a 250 μm . Espessuras de revestimento vantajosas aqui são, em particular, aquelas das concretizações exemplares da EP-A 714700. Uma geometria de anel preferida é aquela em que $E \times I \times L = 7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Os documentos previamente indicados e o estado da técnica indicado nestes documentos também descrevem as condições de processo de oxidação parcial.

Além disso, as afirmações feitas neste documento aplicam-se particularmente quando o leito de catalisador fixo precedente compreende pelo menos corpos de catalisador modelados cujo óxido de multielementos é um óxido de multielementos que compreende, como elementos diferentes de oxigênio, e também os elementos Mo e V, pelo menos um dos dois elementos Te e Sb, e pelo menos um dos elementos do grupo que compreende Nb, Pb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au e In em combinação (neste caso, a proporção em peso de referidos corpos de catalisador modelados no leito de catalisador fixo pode ser de pelo menos 25 %, ou pelo menos 50 %, ou pelo menos 75 %, ou então 100 % do peso do leito de catalisador fixo).

Eles podem ser preparados, por exemplo, como descrito nas

páginas 25, 26 do WO 2004/108267. A combinação compreende, de preferência, do último grupo de elementos, os elementos Nb, Ta, W e/ou Ti e, mais preferivelmente, o elemento Nb.

As composições de óxido de multielementos previamente indicadas compreendem, de preferência, a combinação de elementos previamente indicada na estequiometria V,



em que

$M^1 =$ Te e/ou Sb,

$M^2 =$ pelo menos um dos elementos do grupo que compreende Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au e In,

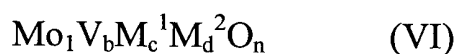
$b =$ de 0,01 a 1,

$c =$ > 0 a 1, e

$d =$ > 0 a 1.

De preferência, $M^1 =$ Te e $M^2 =$ Nb, Ta, W e/ou Ti. De preferência, $M^2 =$ Nb. O coeficiente estequiométrico b é vantajosamente de 0,1 a 0,6. Correspondentemente, a faixa preferida para o coeficiente estequiométrico c estende-se de 0,01 a 1 ou de 0,05 a 0,4, e valores vantajosos para d são de 0,01 a 1 ou de 0,1 a 0,6. É particularmente vantajoso quando os coeficientes estequiométricos b , c e d encontram-se simultaneamente dentro das faixas preferidas previamente indicadas. O previamente indicado é particularmente verdadeiro quando a composição ativa, com relação a seus elementos diferentes de oxigênio, consiste de uma combinação de elementos previamente indicada.

Estas são então, particularmente, as composições ativas de óxido de multielementos da estequiometria geral VI



em que as variáveis são, cada uma, como definido com relação

à estequiometria V e n = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em (VI) diferentes de oxigênio.

A preparação de referidas composições ativas de óxido de multielementos e os corpos de catalisador modelados fabricados dos mesmos pode ser encontrada, por exemplo, nos documentos DE-A 19835247, DE-A 10122027, DE-A 10051419, DE-A 10046672, DE-A 10122027 e DE-A 10119933.

Eles são vantajosos, *inter alia*, como catalisadores para a oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de acroleína a ácido acrílico, de propano a acroleína e/ou ácido acrílico, de isobutano a metacroleína e/ou ácido metacrílico, e para a amoxidação de propano a acrilonitrila e de isobutano a metacrilonitrila como a oxidação parcial de fase gás precedente (cf., por exemplo, DE 102007010422.9, EP-A 1734030, EP-A 93846, EP-A 608838, EP-A 895809, DE-A 10122027, DE-A 19835247, EP-A 1254709, EP-A 1192987, EP-A 962253, EP-A 1262235, DE-A 10119933, DE-A 10051419, DE-A 10034825, DE-A 10046672, DE-A 10254278, DE-A 10033121, DE-A 10029338, DE-A 10248584).

Em particular, o processo de acordo com a invenção é verificado como sendo vantajoso quando o leito de catalisador fixo precedente compreende pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é uma mistura de um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado (por exemplo, uma das fórmulas gerais de (I) a (VI)) e pelo menos uma substância S finamente dividida selecionada do grupo que consiste de óxidos de molibdênio e de compostos de molibdênio de que um óxido de molibdênio se forma sob a ação de temperatura elevada e oxigênio molecular. Em oxidações parciais de fase gás precedentes, referidos corpos de catalisador modelados são geralmente observáveis durante um tempo de vida incrementado (cf., por exemplo, DE 10 2007 010 422.9).

O leito de catalisador fixo precedente pode consistir de

referidos corpos de catalisador modelados numa proporção de pelo menos 25 %, ou numa proporção de pelo menos 50 %, ou numa proporção de pelo menos 75 %, ou numa proporção de 100 % de seu peso.

5 Em princípio, a nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente no processo de acordo com a invenção pode ser diferente da oxidação parcial de fase gás precedente.

10 O mesmo aplica-se ao leito de catalisador fixo precedente e ao novo leito de catalisador fixo. Igualmente, a composição ativa dos corpos de catalisador modelados do novo leito de catalisador fixo não precisa compreender necessariamente Mo.

15 De uma forma geral, a nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente no processo de acordo com a invenção será, contudo, a mesma oxidação parcial de fase gás que (ou uma oxidação parcial de fase gás similar a) a oxidação parcial de fase gás precedente. Neste caso, todas as afirmações feitas neste documento com relação à oxidação parcial de fase gás precedente também se aplicam de maneira correspondente a uma nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, e o novo leito de catalisador fixo pode, neste caso, ser do mesmo tipo que o leito de catalisador fixo precedente. Este fato é causado tipicamente pelo fato de que
20 um reator de feixe de tubos em muitos casos é projetado em sua configuração detalhada de forma a ser adaptado a uma oxidação parcial de fase gás precedente catalisada heterogeneamente em particular.

25 Em princípio, no processo de acordo com a invenção, a nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto de partida orgânico pode ser, no entanto, qualquer oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto de partida orgânico (independentemente da oxidação parcial de fase gás precedente).

Exemplos de referidas oxidações parciais catalisadas heterogeneamente de um composto de partida orgânico incluem a conversão

de metanol a formaldeído (cf., por exemplo, CH-A 449600, CH-A 38828), a conversão de propeno a acroleína e/ou ácido acrílico (cf., por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão de t-butanol, isobuteno, isobutano, isobutiraldeído ou o metil éter de t-butanol a metacroleína e/ou ácido metacrílico (cf., por exemplo, DE-A 25 26 238, EP-A 092 097, EP-A 058 927, DE-A 41 32 263, DE-A 41 32 684 e DE-A 40 22 212), a conversão de acroleína a ácido acrílico, a conversão de metacroleína a ácido metacrílico (cf., por exemplo, DE-A 25 26 238), a conversão de o-xileno ou naftaleno a anidrido ftálico (cf., por exemplo, EP-A 522 871) e a conversão de butadieno a anidrido maleico (cf., por exemplo, DE-A 21 06 796 e DE-A 16 24 921), a conversão de hidrocarbonetos C₄ (particularmente 1-buteno, 2-buteno, butadieno e/ou n-butano) a anidrido maleico (cf., por exemplo, GB-A 1 464 198 e GB-A 1 291 354), a conversão de indanos a antraquinonas (cf., por exemplo, DE-A 20 25 430), a conversão de etileno a óxido de etileno (cf., por exemplo, EP-A 352 849, EP-A 352 850, EP-A 532 325, US-A 5.155.242 e US-A 5.262.551) ou de propileno a óxido de propileno (cf., por exemplo, DE-B 12 54 137, DE-A 21 59 346, EP-A 372 972, WO 89/07101, DE-A 43 11 608), a conversão de propileno e/ou acroleína a acrilonitrila (cf., por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão de isobuteno e/ou metacroleína a metacrilonitrila (i.e. o termo “oxidação parcial” neste documento também deve compreender amoxidação parcial, i.e. uma oxidação parcial na presença de amônia), a desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (cf., por exemplo, DE-A 23 51 151), a conversão de propano a acrilonitrila ou a acroleína e/ou ácido acrílico (cf., por exemplo, DE-A 101 31 297, EP-A 1 090 684, EP-A 608 838, DE-A 100 46 672, EP-A 529 853, WO 01/96270 e DE-A 100 28 582) etc.

Assim, pedido também compreende a realização de oxidações de fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de compostos de partida orgânicos em reatores de feixes de tubos recarregados por meio de um processo de acordo com a invenção. Isto é particularmente verdadeiro quando

a oxidação parcial em fase gás é uma das previamente indicadas.

Finalmente, deveria-se enfatizar mais uma vez que o processo de acordo com a invenção é vantajoso, em particular, quando a oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente é uma de propileno a acroleína e/ou ácido acrílico, ou de acroleína a ácido acrílico, ou de isobuteno a metacroleína e/ou ácido metacrílico, ou de metacroleína a ácido metacrílico, ou de propano a acroleína e/ou ácido acrílico, ou de isobutano a metacroleína e/ou ácido metacrílico, ou de propileno a acrilonitrila, ou de propano a acrilonitrila, ou de isobuteno a metacrilonitrila, ou de isobutano a metacrilonitrila, ou de um ou mais hidrocarbonetos C_4 a anidrido maleico, ou de metanol a formaldeído. Isto é especificamente verdadeiro quando o leito de catalisador fixo compreende uma das composições ativas de óxido de multielementos das fórmulas gerais de I a VI.

O processo de acordo com a invenção permite, durante tempos de operação dos reatores de feixes de tubos de vários anos, o recarregamento reproduzível de seus tubos de reação (com a melhor homogeneidade de carregamento possível sobre todos os tubos de reação) e, com base nisto, a preparação do produto-alvo com máxima seletividade da formação do produto-alvo.

O processo de acordo com a invenção é dirigido, portanto, não só a um processo para a manutenção de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto orgânico que foi realizada no leito de catalisador fixo disposto nos tubos de reação de um reator de feixe de tubos, sendo que o leito de catalisador fixo compreende pelo menos corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado e uma mistura de gás produto compreendendo vapor que foi obtido, sendo que o leito de catalisador fixo é removido dos tubos de reação do reator de feixe de tubos e, em pelo menos alguns dos tubos de reação, o depósito sólido que compreende óxido

de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio e que foi depositado em sua parede interna é removido por escovação, pelo menos parcialmente, com o auxílio de uma escova. De outra forma, tanto o carregamento dos tubos de reação com leito de catalisador fixo precedente e com novo leito de catalisador fixo pode ser realizado como descrito na DE 102007017080.9.

Em princípio, o processo de acordo com a invenção também pode ser usado quando o leito de catalisador fixo precedente não compreende quaisquer corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado, mas a mistura de entrada de gás de reação da oxidação parcial de fase gás precedente compreende a mistura de gás produto compreendendo vapor de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, a montante, de um composto orgânico cujo leito de catalisador fixo compreende corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado.

Exemplo 1

Exemplo de trabalho usando uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente, em dois estágios, de propileno a ácido acrílico em dois reatores de feixes de tubos de uma só zona dispostos em série.

Ambos os reatores de feixes de tubos foram carregados com leitos de catalisador fixo frescos. Após os leitos de catalisador fixo terem sido formados, as condições de operação de estado sólido foram as seguintes:

A) Descrição das condições gerais de processo

I. O primeiro estágio da reação

Meio de troca de calor usado:	Fusão de sal consistindo de 60 % em peso de nitrato de potássio e 40 % em peso de nitrito de sódio.
Material dos tubos de reação:	Aço ferrítico com número de material

DIN 1.0481.

Dimensões dos tubos de reação: comprimento 3200 mm;
diâmetro interno 25 mm;
diâmetro externo 30 mm (espessura da parede: 2,5 mm).

Número de tubos de reação no feixe de tubos: 25.500.

Reator: Vaso cilíndrico (aço ferrítico com número de material DIN 1.0345) com um diâmetro externo de 6800 mm; espessura da parede da camisa = 1,8 cm na parte média, espessada a 2,5 cm no topo e no fundo; feixe de tubos vertical anular com um espaço livre central.

Diâmetro do espaço livre central: 1000 mm.

Distância dos tubos de reação mais externos da parede do vaso: 150 mm. Distribuição homogênea dos tubos de reação no feixe de tubos (6 tubos adjacentes equidistantes por tubo de reação).

Afastamento dos tubos de reação: 38 mm.

As extremidades dos tubos de reação foram fixadas com vedação nos orifícios de placas de tubos com espessura de placa de 125 mm e seus orifícios abertos em uma coifa do reator que abrange a placa de reator superior e é conectada ao vaso na extremidade superior, e, na extremidade inferior, na transição cilíndrica para o pós-resfriador.

Uma coifa do reator que abrange a placa de reator superior (a placa de reator E*) apresentou um orifício E* (em forma de uma tomada de entrada de gás) com um diâmetro de 1020 mm.

As placas de tubos e os outros elementos do reator de feixe de tubos foram fabricados de aço ferrítico com número de material DIN 1.0481. Um termopar foi admitido ou introduzido, em cada caso, na superfície da placa de reator E* (no círculo do tubo de reação mais externo) e na coifa do reator superior (a coifa do reator E*). A coifa do reator superior (espessura total da parede = 20 mm) foi revestida, no lado interno, com placas de aço inoxidável do tipo 1.4571 (para DIN EN 10020) (espessura do revestimento: 3 mm).

Introdução do meio de troca de calor no feixe de tubos:

O feixe de tubos foi dividido em 4 seções (zonas) longitudinais equidistantes (em cada caso 730 mm) por três discos defletores (espessura, em cada caso, de 10 mm) montados sucessivamente entres as placas de tubos no seu sentido longitudinal.

O disco defletor mais inferior e o mais ao alto apresentaram geometria do anel com um diâmetro de anel interno de 1000 mm, e o diâmetro do anel externo estendeu-se para cima e foi fechado hermeticamente contra a parede do vaso. Os tubos de reação foram fixados nos discos defletores sem vedação. Ao invés, deixou-se espaços com uma largura do espaço de $< 0,5$ mm de tal forma que a taxa de fluxo transversal da fusão de sal no interior de uma zona fosse substancialmente constante.

O disco defletor médio foi circular e estendeu-se até os tubos de reação mais externos do feixe de tubos.

A circulação da fusão de sal foi realizada por duas bombas de sal, sendo que cada uma supriu metade do comprimento do feixe de tubos.

As bombas injetaram a fusão de sal em um canal anular montado em torno da camisa de reator no fundo, o que distribuiu a fusão de sal sobre a circunferência do vaso. A fusão de sal passou através de janelas presentes na camisa de reator na seção longitudinal mais inferior para o feixe de tubos. Em seguida, a fusão de sal fluiu, determinada pelas placas defletoras, na sequência

- de fora para dentro,
- de fora para dentro,
- de fora para dentro,
- de dentro para fora,

de uma maneira substancialmente serpenteante se observada por sobre o vaso, do fundo para cima. A fusão de sal coletada através de janelas elevou-se em torno da circunferência do vaso na seção longitudinal mais ao alto (a fusão de sal deixou o espaço que circunda o tubo de reação com a temperatura $T_H^{1,out}$) em um canal anular superior montado em torno da camisa de reator, e, após resfriamento à temperatura de entrada original $T_H^{1,in}$, foi injetada de volta no canal anular inferior por meio das bombas.

A mistura de entrada de gás de reação 1 foi uma mistura de ar, propileno de classe química e gás de ciclo (gás de ciclo é o gás que permanece após a remoção do produto-alvo da mistura de gás produto da oxidação parcial catalisada heterogeneamente de dois estágios).

Carga do reator: Fusão de sal e mistura de gás de reação foram conduzidas em contra-corrente se observado por sobre o reator. A fusão de sal entrou pelo fundo, a mistura de gás de reação via o orifício E* no topo.

A temperatura de entrada da fusão de sal foi $T_H^{1,in}$.

A temperatura de saída da fusão de sal foi $T_H^{1,out}$.

$T_H^{1,out} - T_H^{1,in}$ foi > 0 e $\leq 2^\circ\text{C}$.

A saída da bomba foi de 6200 m^3 da fusão de sal/h.

A mistura de entrada de gás de reação 1 foi introduzida no reator com uma temperatura de $T_G^{E*,1}$ quando ela é passada através do orifício E^* .

Carregamento de

5 propileno do leito de

catalisador fixo 1: Isto foi L^1 l (STP)/(1 • h).

Carga do tubo de reação

com leito de catalisador

fixo 1 (do topo para

10 baixo):

Zona A: 50 cm

Leito preliminar de anéis de esteatita com geometria de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno)

Zona B: 100 cm

15

Carga de catalisador com a mistura homogênea de 30 % em peso de anéis de esteatita com geometria 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e 70 % em peso de um catalisador anular não-suportado

20

que, como o catalisador não-suportado EUC 3 do WO 2005/030393, foi preparadas usando TIMREX T 44 da Timcal AG (Bodio, Suíça) como grafite auxiliar e, sem considerar o grafite ainda presente, apresentou estequiometria

25

$Mo_{12}Bi_1W_2Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x$ com a geometria do anel de $E \times L \times I = 5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.

Zona C: 170 cm

Carga de catalisador apenas com o catalisador anular (5 mm x 3 mm x 2 mm = diâmetro externo x

comprimento x diâmetro interno) não-suportado usado para a zona B.

Tubos térmicos (eles eram em número de 10 e foram distribuídos uniformemente na região central do feixe de tubos) foram configurados e carregados como a seguir para monitorar a temperatura nos tubos de reação de uma maneira representativa.

Cada um dos 10 tubos térmicos apresentou um *thermowell* central com 40 pontos de medição de temperatura (i.e. cada tubo térmico compreendeu 40 termopares que foram integrados com comprimentos diferentes em um *thermowell* e, assim, formaram um multi-termopar com o qual a temperatura pôde ser determinada simultaneamente a diferentes alturas dentro do tubo térmico).

20 dos 40 pontos de medição de temperatura em cada caso estavam presentes na região do primeiro metro da seção ativa do leito de catalisador fixo (no sentido do fluxo da mistura de gás de reação).

O diâmetro interno de um tubo térmico foi de 29 mm. A espessura da parede e o material do tubo foram configurados como para os tubos de trabalho.

O diâmetro externo do *thermowell* foi de 10 mm.

Os tubos térmicos foram enchidos como a seguir:

Um tubo térmico foi enchido com o catalisador anular não-suportado da zona B. Adicionalmente, flocos de catalisador com dimensão longitudinal de 0,5 a 5 mm obtidos do catalisador anular não-suportado foram enchidos no tubo térmico.

Os flocos de catalisador foram enchidos em

distribuição homogênea sobre toda a seção ativa do leito de catalisador fixo do tubo térmico particular, de tal forma que a queda de pressão da mistura de gás de reação no curso da passagem através do tubo térmico correspondeu àquela no curso da passagem da mistura de gás de reação através de um tubo de trabalho (com base na seção ativa do leito de catalisador fixo (i.e. excluindo as seções inertes), de 5 a 30 % em peso de flocos de catalisador foram necessários para este fim no tubo térmico). Ao mesmo tempo, a altura de enchimento total particular de seções ativas e inertes nos tubos de trabalho e tubos térmicos foi equalizada e a relação da quantidade total da composição ativa presente no tubo para a área de transferência de calor do tubo em tubos de trabalho e tubos térmicos foi ajustada substancialmente ao mesmo valor.

II. O resfriamento intermediário

O mistura de gás produto compreendendo acroleína 1 deixando o primeiro estágio da reação com uma temperatura correspondente à temperatura de entrada da fusão de sal $T_H^{l,in}$ foi conduzida, para fins de resfriamento intermediário, através de um trocador de calor de feixe de tubos de uma zona só fabricado em aço ferrítico e resfriada com uma fusão de sal constituída de 60 % em peso de nitrato de potássio e 40 % em peso de nitrito de sódio, que foi flangeada diretamente na placa de tubos inferior do reator de feixe de tubos do primeiro estágio da reação. A distância da placa de tubos inferior do reator de feixe de tubos da placa de tubos superior do resfriador foi de 10 cm. A fusão de sal e a mistura de gás produto foram conduzidas em contra-corrente do ponto de vista do trocador de calor. O banho de sal

propriamente dito flui da mesma maneira que no reator de leito fixo de feixe de tubos de uma só zona e de primeiro estágio de uma maneira que percorre meandros em torno dos tubos de resfriamento através dos quais se passou a mistura de gás produto 1. O comprimento dos tubos de resfriamento foi de 1,65 m, seu diâmetro interno foi de 2,6 cm e sua espessura da parede foi de 2,5 mm. Os tubos de resfriamento foram em número de 8000. O diâmetro externo do trocador de calor foi de 6,8 m; a espessura da parede correspondeu àquela do reator.

Eles foram distribuídos uniformemente sobre a seção transversal com inclinação homogênea dos tubos.

Espiraais de aço inoxidável cuja seção transversal correspondeu virtualmente àquela dos tubos de resfriamento foram introduzidas na entrada dos tubos de resfriamento (na direção do fluxo). Seu comprimento foi de 700 mm a 1000 mm (alternativamente, os tubos de resfriamento podem ser enchidos com grandes anéis de material inerte). Eles serviram para aperfeiçoar a transferência de calor.

A mistura de gás produto compreendendo acroleína 1 deixou o resfriador intermediário com uma temperatura $T_G^{Z,out}$. Subsequentemente, adicionou-se a isto ar comprimido (ar secundário) apresentando uma temperatura de 140°C em tal quantidade que o teor de oxigênio em uma mistura de gás produto 2 fosse de 3,0 % em volume, o que resultou na composição da mistura de entrada de gás de reação 2 para o segundo estágio da reação.

Isto foi introduzido com sua temperatura $T_G^{E,2}$ no orifício E da coifa superior do reator de leito fixo de feixe de tubos de uma só zona do segundo estágio da reação.

III. O segundo estágio da reação

Usou-se um reator de leito fixo de feixe de tubos de uma só zona apresentando design idêntico ao do primeiro estágio, exceto por ele

apresentar uma coifa do reator superior e uma inferior. Sua placa de reator superior é a placa do reator E.

A composição da mistura de entrada de gás de reação 2 consistiu da mistura de gás produto do primeiro estágio da reação e do ar secundário.

Carga do reator: Fusão de sal e mistura de gás de reação foram conduzidas em contra-corrente visto de sobre o reator. A fusão de sal entrou pelo fundo, a mistura de gás de reação no topo.

10 A temperatura de entrada da fusão de sal foi de $T_H^{2,in}$. Sua temperatura de saída foi de $T_H^{2,out}$.

$T_H^{2,out} - T_H^{2,in}$ foi > 0 e $\leq 2^\circ\text{C}$.

O rendimento da bomba foi de 6200 m^3 de fusão de sal/h.

15 A mistura de entrada de gás de reação 2 foi introduzida no reator com uma temperatura de $T_G^{E,2}$ quando ela passou através do orifício E.

O carregamento de acroleína do leito de

20 catalisador fixo 2: Ele foi de $L^2 \text{ l (STP)/(l}\cdot\text{h)}$.

A carga do tubo de reação com leito de catalisador fixo 2

(do topo para baixo) foi: Zona A:

25 20 cm de leito preliminar de anéis de esteatita com geometria $7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno).

Zona B:

100 cm de carga de catalisador de uma mistura

homogênea de 30 % em peso de anéis de esteatita com geometria 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno) e 70 % em peso do catalisador anular (aprox. 7 mm x 3 mm x 4 mm) revestido C_A da DE 10 2004 025 445 com a composição ativa $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{2.4}O_x$ e um teor de composição ativa de 20 % em peso.

Zona C:

200 cm de carga de catalisador do catalisador anular (aprox. 7 mm x 3 mm x 4 mm) revestido da zona B.

Tubos térmicos (eles foram em numero de 10 e foram distribuídos uniformemente na região central do feixe de tubos) foram configurados e carregados como a seguir para monitorar a temperatura nos tubos de reação de uma maneira representativa.

Cada um dos 10 tubos térmicos apresentava um *thermowell* central com 40 pontos de medição de temperatura (i.e. cada tubo térmico compreendia 40 termopares que foram integrados em comprimentos diferentes em um *thermowell* e, assim, formaram um multi-termopar com o qual a temperatura poderia ser determinada simultaneamente em diferentes alturas dentro do tubo térmico).

20 dos 40 pontos de medição de temperatura em cada caso estavam presentes na região do primeiro metro da seção ativa do leito de catalisador fixo (no sentido do fluxo da mistura de gás de reação).

O diâmetro interno de um tubo térmico foi de 29 mm. A espessura da parede e o material do tubo foram configurados como para os tubos de trabalho.

O diâmetro externo do *thermowell* foi de 10 mm.

Os tubos térmicos foram enchidos como a seguir:

Um tubo térmico foi enchido com o catalisador anular revestido preparado. Adicionalmente, duas geometrias de catalisadores esféricos revestidos foram enchidas no tubo térmico (mesma composição ativa que o catalisador anular revestido; o diâmetro dos dois tipos de esferas de suporte de esteatita C220 (CeramTec) foi de 2 a 3 mm e de 4 a 5 mm; o teor de composição ativa em ambos os casos foi de 20 % em peso; a preparação foi realizada como descrito para o catalisador anular revestido, exceto que o ligante foi uma quantidade correspondente de água).

Os catalisadores esféricos revestidos foram enchidos em distribuição homogênea sobre todo a seção ativa do leito de catalisador fixo do tubo térmico particular, de tal forma que a queda de pressão da mistura de gás de reação quando ela passou através do tubo térmico correspondeu àquela quando a mistura de gás de reação passou através de um tubo de trabalho (baseado na seção ativa do leito de catalisador fixo (i.e. excluindo as seções inertes), um total de 5 a 40 % em peso dos catalisadores esféricos revestidos foi necessário para este fim no tubo térmico). Ao mesmo tempo, a altura de enchimento total particular de seções ativas e inertes nos tubos de trabalho e tubos térmicos foi equalizada, e a relação da quantidade total da composição ativa presente no tubo para a área de transferência de calor

do tubo nos tubos de trabalho e tubos térmicos foi ajustada ao mesmo valor.

A mistura de gás produto 2 obtida no segundo estágio da reação foi conduzida para fora através da coifa inferior do reator de feixe de tubos e enviada para tratamento da mesma.

A conversão foi monitorada e controlada nos dois estágios da R^e com referência aos teores residuais de propileno e acroleína na mistura-produto 2.

L¹ foi selecionado como sendo de 130 l (STP)/l•h. A composição da mistura de entrada de gás de reação foi:

6,0 % em volume de propileno,

10,4 % em volume de O₂,

1,4 % em volume de H₂O,

0,4 % em volume de CO,

0,9 % em volume de CO₂ e

80,9 % em volume de N₂.

T_H^{1, in} foi de 328°C. T_H^{2, in} foi de 270°C. T_G^{E*,1} foi de 300°C e T_G^{E,2} foi de 240°C. L² foi de 93 l (STP)/l•h. A conversão de propileno C^P foi de 95 % em mol (baseado em passagem única da mistura de gás de reação através dos dois estágios da reação) e a conversão de acroleína C^{Ac} foi de 99,4 % em mol (baseado igualmente em uma passagem única da mistura de gás de reação). A seletividade da formação do ácido acrílico S^{AA} foi de 92 % em mol baseado no propileno convertido.

Esta oxidação parcial de fase gás em dois estágios foi operada em condições substancialmente uniformes (T_H^{1, in} e T_H^{2, in} foram incrementados gradualmente para se obter C^P e C^{Ac}; de acordo com o WO 2005/042459, realizou-se regenerações intermediárias dos leitos de catalisador fixo) durante um período de quatro anos. Após quatro anos de

tempo de operação, $T_H^{1,in}$ foi de 348°C e $T_H^{2,in}$ foi de 299°C.

A oxidação parcial foi então interrompida e o leito de catalisador fixo foi retirado em ambos os estágios de reação.

Com o auxílio de uma escova de tubo cilíndrica com cabeça espiral (comprimento do cilindro proporcionado com cabeça de escova = 100 mm; diâmetro externo da escova de tubo = 24 mm; comprimento das cerdas = 8,5 mm; material das cerdas = material DIN 1.4571; espessura das cerdas = 0,2 mm), todos os tubos de reação dos dois reatores de feixes de tubos foram limpos pelas escovas.

A análise (espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) do depósito que estava presente nas paredes internas do tubo de reação e que havia sido removido por escovação dos tubos de reação do primeiro estágio da reação mostrou as seguintes proporções em peso para os elementos diferentes de oxigênio:

C < 0,5 % em peso;
Co < 0,32 % em peso;
Fe 0,17 % em peso;
Mo 65 % em peso.

A perda de ignição (3 h a 600°C em ar) do material depositado removido por escovação foi de 0,5 % em peso. Calculado como MoO_3 , 97,5 % em peso do depósito nas paredes internas dos tubos foram de óxido de molibdênio.

Uma inspeção endoscópica dos tubos de reação demonstrou sua completa liberdade dos depósitos na superfície interna do tubo após a escovação Ter terminado.

Os tubos do trocador de calor de feixe de tubos usados para o fim de resfriamento intermediário foram limpos por meio de escovação de uma maneira análoga aos tubos de reação.

Uma recarga dos dois reatores de feixes de tubos após a

realização da escovação com os mesmos leitos de catalisador fixo, porém frescos, após ter terminado a formação dos leitos de catalisador fixo, deu origem aos dados de operação idênticos como após a primeira carga descrita acima dos dois reatores de feixes de tubos conectados em série.

5

Exemplo 2

O procedimento do Exemplo 1 foi repetido. No entanto, o diâmetro interno dos tubos de reação do primeiro estágio da reação foi de 21 mm, seu número foi de 22.087 e o diâmetro externo do reator foi de 5100 mm. Além disso, no reator de feixe de tubos do primeiro estágio da reação, a fusão de sal foi conduzida em contra-corrente simples com relação ao gás de reação nos tubos de reação. Os meios de separação internos para a reação foram ajustados correspondentemente. A carga de catalisador consistiu, para um comprimento de 270 cm, exclusivamente do catalisador anular de 5x3x2 mm não-suportado. O reator de feixe de tubos do primeiro estágio da reação compreende adicionalmente dois tipos de tubos térmicos (cinco de cada). O diâmetro interno de um tipo foi de 25 mm (diâmetro externo do *thermowell* = 8 mm) e o diâmetro interno do outro tipo foi de 22,8 mm (diâmetro externo do *thermowell* = 6 mm). Correspondentemente, o número de tubos de reação no segundo estágio da reação foi de apenas 15.649 com um diâmetro interno do tubo de reação de 25 mm. O diâmetro externo do reator de feixe de tubos de segundo estágio foi, igualmente, de 5100 mm. Os tubos térmicos corresponderam àqueles no segundo estágio da reação do Exemplo 1. Também no reator de feixe de tubos de segundo estágio, a fusão de sal foi conduzida em contra-corrente simples com relação ao gás de reação. A carga de catalisador foi como no Exemplo 1. De outra forma, o procedimento foi substancialmente como no Exemplo 1. Em outras palavras, após a oxidação parcial ter sido interrompida nos dois estágios da reação, o leito de catalisador fixo foi retirado. Os tubos de reação do segundo estágio da reação foram escovados subsequentemente com o tipo de escova usado no Exemplo 1. Em

contraste, para os fins de escovação dos tubos de reação do primeiro estágio da reação, usou-se uma escova de tubo cilíndrica com cabeça espiral da Hommel Hercules Werkzeughandel, Heidelbergerstrasse 52, D-68519 Viernheim (diâmetro externo da escova = 21 mm, comprimento do cilindro proporcionado com cabeça da escova = 100 mm). A designação da escova foi: escova de tubo 6202 – 808525 diâmetro 21x100x160mm, espiral 12” BSW, arame de latão corrugado com diâmetro de 0,2 mm como a cabeça, espiral simples.

Alternativamente, também é possível usar aqui uma escova de tubo correspondente com cerdas de aço inoxidável, cujo diâmetro externo é de apenas 20,8 mm.

O Pedido de Patente Provisional dos E.U.A. nº 60/941385, depositado em 1 de junho de 2007, é incorporado no presente pedido de patente por referência à literatura. Com relação aos ensinamentos indicados acima, são possíveis numerosas alterações e desvios da presente invenção. Pode-se assumir, portanto, no escopo das reivindicações anexas, a invenção pode ser realizada diferentemente da maneira descrita aqui especificamente.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para recarregamento dos tubos de reação de um reator de feixe de tubos com um novo leito de catalisador fixo com o objetivo de realizar uma nova oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto de partida orgânico no novo leito de catalisador fixo, em que, antes da recarga dos tubos de reação do reator de feixe de tubos com o novo leito de catalisador fixo nos mesmos tubos de reação, uma oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente de um composto orgânico foi realizada em um leito de catalisador fixo precedente que foi disposto nos tubos de reação e compreendia, pelo menos, corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado para se obter uma mistura de gás produto compreendendo vapor, e o leito de catalisador fixo precedente, após esta oxidação parcial ter terminado, foi retirado dos tubos de reação, caracterizado pelo fato de que, entre a retirada do leito de catalisador fixo precedente dos tubos de reação e a recarga destes tubos de reação com o novo leito de catalisador fixo, pelo 20 % de todos os tubos de reação, a película sólida (depósito sólido) que compreende óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio e que se havia depositado no curso de operação prolongado da oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente sobre suas paredes internas é completamente removida por escovação com uma escova na ausência de fase líquida.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma escova usada é uma escova de tubo cilíndrica.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a escova usada é uma escova de tubo cilíndrica com uma cabeça espiral.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 3, caracterizado pelo fato de que o depósito sólido é sugado para fora dos tubos de reação imediatamente assim que ele é escovado.

5 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a oxidação parcial em fase gasosa precedente catalisada heterogeneamente é uma de propileno a acroleína e/ou ácido acrílico, ou de acroleína a ácido acrílico, ou de isobuteno a metacroleína e/ou ácido metacrílico, ou de metacroleína a ácido metacrílico, ou de propano a acroleína e/ou ácido acrílico, ou de isobutano a metacroleína e/ou ácido metacrílico, ou de propileno a acrilonitrila, ou de propano a acrilonitrila, ou
10 de isobuteno a metacrilonitrila, ou de isobutano a metacrilonitrila, ou de um ou mais hidrocarbonetos com C₄ a anidrido maleico, ou de metanol a formaldeído.

6. Processo para oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto de partida orgânico, caracterizado pelo
15 fato de que é realizado em um reator de feixe de tubos recarregado por meio de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

7. Processo para manutenção de uma oxidação em fase gasosa parcial catalisada heterogeneamente de um composto orgânico como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que foi realizada no leito de
20 catalisador fixo disposto nos tubos de reação de um reator de feixe de tubos, sendo que o leito de catalisador fixo compreende, pelo menos, corpos de catalisador modelados cuja composição ativa é um óxido de multielementos compreendendo o elemento Mo no estado oxidado e tendo-se obtido uma mistura de gás produto compreendendo vapor, sendo que o leito de catalisador
25 fixo é removido dos tubos de reação do reator de feixe de tubos e, em pelo menos alguns dos tubos de reação, o depósito sólido que compreende óxido de molibdênio e/ou hidrato de óxido de molibdênio e que foi depositado sobre sua parede interna é removido por escovação, pelo menos parcialmente, com o auxílio de uma escova.