

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 440**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/33** (2006.01)  
**C07C 45/35** (2006.01)  
**C07C 47/22** (2006.01)  
**C07C 51/235** (2006.01)  
**C07C 57/05** (2006.01)  
**C07C 57/055** (2006.01)  
**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2004 E 04793320 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1695954**

54 Título: **Método para producir ácido (met)acrílico o (met)acroleína**

30 Prioridad:

**15.12.2003 JP 2003416718**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.11.2013**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)**  
**1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8251, JP**

72 Inventor/es:

**YADA, SHUHEI;**  
**OGAWA, YASUSHI;**  
**SUZUKI, YOSHIRO y**  
**JINNO, KIMIKATSU**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 429 440 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Método para producir ácido (met)acrílico o (met)acroleína

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de acroleína o ácido acrílico eficazmente de manera estable por medio de oxidación catalítica en fase gas de propileno usando oxígeno molecular.

**10 Técnica anterior**

Normalmente, (met)acroleína o ácido (met)acrílico se producen por medio de una reacción de oxidación catalítica en fase gas de propileno, propano, isobutileno o (met)acroleína usando oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de óxido sometido a formación de compuesto usando un reactor multi-tubular.

En la capa de catalizador del reactor multi-tubular usada para la reacción de oxidación catalítica en fase gas, con frecuencia se forman puntos calientes (puntos generados por calentamiento anormal en la capa del catalizador) y se han propuesto muchos métodos para evitar la formación de dichos puntos calientes.

En el documento JP-A-7-10802, se propone un proceso para la producción de (met)acroleína o ácido (met)acrílico por medio de una reacción de oxidación catalítica en fase gas de una materia prima para (met)acroleína o ácido (met)acrílico con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular, usando un reactor multi-tubular de lecho fijo donde, con el fin de evitar la generación de puntos calientes (puntos de generación anormal de calor en la capa catalítica) que rebajan el rendimiento del producto pretendido, se introducen sucesivamente los catalizadores de tal forma que la tasa transportada de sustancia catalíticamente activa se haga más grande desde el área de entrada de materia prima hacia el área de salida.

En el documento JP-A-8-92147, se describe un método donde una dirección de flujo de fluido para la retirada de calor (en lo sucesivo, denominada como "medio térmico") en la cubierta del reactor y una dirección de flujo de un gas de reacción introducido en el interior del reactor se hacen paralelas y posteriormente se eleva el flujo del medio térmico por medio de serpenteo usando una placa con tabique deflector para hacer que la diferencia de temperatura del medio térmico entre la entrada y la salida del reactor no sea mayor de 2-10 °C, de modo que la temperatura del medio térmico se haga uniforme.

En el documento JP-A-2000-93784, se propone un método donde el flujo de gas de materia prima para la reacción y el del medio térmico se hacen paralelos en la dirección descendente y se evita la interrupción del gas cuando el medio térmico no existe, evitando de este modo la formación de puntos calientes. El método también es un método donde se suministra gas de materia prima desde el área superior del reactor, de manera que se hace pasar la capa de catalizador por el tubo de reacción en sentido descendente, de modo que únicamente se hace intercambiable el catalizador próximo a la entrada de la capa de catalizador que tiene la probabilidad más alta de deterioro.

En el documento JP-B-53-30688, se divulga un método para la producción de ácido acrílico por medio de reacción de oxidación de propileno usando un catalizador de oxidación, donde el catalizador se diluye con una sustancia inerte en el área donde se pueden generar los puntos calientes en la entrada de gas de materia prima.

En el documento JP-A-51-127013, se propone un proceso para la producción de propileno o isobutileno en un reactor de lecho fijo de un catalizador de oxidación, donde se combinan un catalizador de tipo sobre soporte y un catalizador de tipo moldeado que comprenden sustancialmente la misma composición.

En el documento JP-A-3-294239, se propone un proceso para la producción de acroleína y ácido acrílico por medio de una oxidación catalítica en fase gas de propileno usando un reactor multi-tubular de lecho fijo, caracterizado por que se introducen tipos plurales de catalizadores que tienen actividades diferentes, preparados por medio de modificación del tipo y/o la cantidad de grupo de elemento metálico alcalino térreo que es un componente de catalizador, de tal manera que la actividad se hace más elevada desde la entrada hasta la salida, para el gas de materia prima, hacia la salida.

Por otra parte, se introduce un catalizador sólido en un reactor multi-tubular y se usa para la reacción que consiste en poner en contacto el catalizador con la materia prima. Con frecuencia, el reactor multi-tubular se usa cuando se controla la temperatura de la reacción por medio de una retirada eficaz del elevado calor de reacción generado por medio de una reacción de oxidación catalítica en fase gas donde una sustancia objeto de oxidación se pone en contacto con oxígeno molecular en presencia de un catalizador sólido y es necesario prevenir el deterioro rápido del catalizador que se expone a una temperatura excesivamente elevada (puntos calientes) por medio del calor de reacción.

65

Además, en un reactor multi-tubular, normalmente se colocan muchos tubos en la dirección vertical y, por tanto, cuando fluye un fluido de proceso desde el área superior o el área inferior, el lado de flujo del fluido de proceso se convierte en flujo ascendente o flujo descendente. Con respecto al medio térmico, también se puede suministrar desde el área superior o el área inferior hasta el lado de cubierta del reactor.

5 Por consiguiente, igual que el intercambiador de calor común de cubierta y tubos, existe un tipo de corriente en paralelo donde las direcciones de flujo del fluido de proceso y el medio térmico son las mismas y un tipo de contra-corriente donde las direcciones de flujo del fluido de proceso y el medio térmico son opuestas. Cuando también se toma en consideración la dirección de flujo del fluido, existen un 1) tipo de corriente en paralelo donde el fluido de proceso fluye en sentido descendente mientras que el flujo térmico fluye en sentido descendente, 2) un tipo en contra-corriente donde el fluido de proceso fluye en sentido ascendente mientras que el medio térmico fluye en sentido ascendente y 3) un tipo en contra-corriente donde el fluido de proceso fluye en sentido ascendente mientras que el medio térmico fluye en sentido descendente y 4) un tipo en contra-corriente donde el fluido de proceso fluye en sentido descendente mientras que el medio térmico fluye en sentido ascendente.

15 En dicho reactor multi-tubular, se adopta un método donde, cuando se hace circular el medio térmico en el lado externo (lado de cubierta) del conjunto del reactor, se mantiene la temperatura necesaria para la reacción y, al mismo tiempo, igual que en el caso del intercambiador de calor usado frecuentemente en las plantas químicas, se lleva a cabo el intercambio de calor entre un fluido de proceso (gas de proceso en el caso de una reacción de oxidación catalítica en fase gas) y un medio térmico, de manera que se evita el deterioro o la inactivación del catalizador en el tubo debido al aumento excesivo de la temperatura del fluido de proceso (formación de puntos calientes). No obstante, a pesar del hecho que se ha comentado anteriormente, se proponen muchas invenciones en un proceso para la producción de (met)acroleína o ácido (met)acrílico por medio de una reacción de oxidación catalítica en fase gas de propano, propileno o isobutileno, usando oxígeno molecular o gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de óxido sometido a formación de compuesto, siendo el calor de reacción en la reacción de oxidación catalítica en fase gas tan elevado que, por ejemplo, cuando aumenta la temperatura de reacción para mejorar la velocidad de producción, la temperatura de la posición específica de la capa del catalizador se hace demasiado elevada dando como resultado el deterioro del catalizador o, se produce como consecuencia de ello una reacción de alta velocidad debida a que la temperatura se hace mayor que la permitida para el catalizador, generándose un problema que consiste en que el catalizador ya no se puede usar más.

El documento WO 2003/076373 muestra un proceso para la oxidación catalítica en fase vapor de propileno o isobutileno hasta ácido (met)acrílico, donde la temperatura del catalizador se mide en puntos plurales.

### 35 **Divulgación de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de acroleína o ácido acrílico llevando a cabo una reacción de oxidación catalítica en fase gas de una materia prima para la producción de acroleína o ácido acrílico con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multi-tubular que tiene reactores tubulares plurales equipado con una o más capa(s) de catalizador en una dirección del eje del tubo donde, incluso después de cambiar la condición de reacción para aumentar la temperatura de reacción para mejorar la velocidad de producción, se evita un aumento rápido de la temperatura y se evita la inactivación del catalizador de manera que la producción se lleva a cabo eficazmente de forma estable.

45 Los presentes inventores han descubierto que, en una planta donde se producen (met)acroleína, ácido (met)acrílico por medio de oxidación catalítica en fase gas de propano, isobutileno o propileno usando un reactor multi-tubular, son necesarios cambios en la temperatura del medio térmico cuando se modifica la velocidad de producción cambiando la cantidad que se suministra de una materia prima de propileno por ejemplo, que el método para cambiar la temperatura del medio térmico es un factor muy importante y que el método tiene un gran influencia sobre el estado de la reacción del reactor en lo sucesivo, una vez que se ha logrado la presente invención.

De este modo, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de ácido acrílico o acroleína que tiene las siguientes constituciones donde se logra el objeto de la presente invención mencionado anteriormente.

55 1. Un proceso para la producción de un ácido acrílico o acroleína por medio de una reacción de oxidación catalítica en fase gas de propileno con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multi-tubular que tiene una estructura tal que existen tubos de reacción plurales equipados con una o más capa(s) de catalizador de tipo Mo-Bi en una dirección del eje de tubo y un medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción es capaz de fluir fuera de esos tubos de reacción, donde el proceso está caracterizado por que el cambio para elevar la temperatura de reacción de dicha reacción de oxidación catalítica en fase gas se lleva a cabo por medio de un cambio en la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción junto con 1) un cambio en la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción que se lleva a cabo a una temperatura no mayor de 2 °C para cada operación de cambio como tal y 2) cuando la operación de cambio se lleva a cabo de forma continua, dicha operación de cambio se lleva a cabo de manera que el intervalo de tiempo a partir de la

operación de cambio inmediatamente anterior se hace más corto de 10 minutos.

2. El proceso de acuerdo con el punto 1 anterior, donde la diferencia entre el valor máximo de la temperatura máxima de reacción de la capa de catalizador del tubo de reacción y la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción no es menor de 20 °C.

5 3. El proceso de acuerdo con el punto 1 ó 2 anterior, donde la actividad de cada capa de catalizador del tubo de reacción se ajusta por medio de mezcla de una sustancia inerte.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3 anteriores, donde el número de la capa de catalizador del tubo de reacción es de 1 a 10.

## 10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista aproximada en corte transversal que muestra una realización de un reactor multi-tubular de un tipo de intercambio de calor usado para el método de oxidación catalítica en fase gas de la presente invención.

15 La Figura 2 es un dibujo aproximado que muestra una realización de una placa con tabiques deflectores usada para el reactor multi-tubular de un tipo de intercambio de calor de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 es un dibujo aproximado que muestra una realización de una placa con tabiques deflectores para el reactor multi-tubular de un tipo de intercambio de calor de acuerdo con la presente invención.

20 La Figura 4 es una vista aproximada en corte transversal que muestra una realización de un reactor multi-tubular de un tipo de intercambio de calor usado para el método de oxidación catalítica en fase gas de la presente invención.

La Figura 5 es una vista aproximada ampliada en corte transversal de una placa de tubo intermedio que divide la cubierta del reactor multi-tubular de un tipo de intercambio de calor de la Figura 4.

25 Con respecto a los símbolos de los dibujos, 1b y 1c son tubos de reacción; 2 es un reactor; 3a y 3b son tubos de introducción circulares; 3a' y 3b' son tubos de introducción circulares; 4a es una abertura de descarga para el producto; 4b es una entrada de suministro de materias primas; 5a y 5b son placas de tubos; 6a y 6b son placas perforadas con tabiques deflectores; 6a' y 6b' son placas perforadas con tabiques deflectores; 7 es una bomba de circulación; 8a y 8a' son tuberías de suministro para el medio térmico; 8b y 8b' son tuberías de extracción del medio térmico; 9 es una placa de tubo intermedia; 10 es una placa de blindaje térmico; 11, 14 y 15 son termómetros; 12 es un espacio estancado; y 13 es un vástago espaciador.

## Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 Ahora se ilustra la presente invención de manera adicional como anteriormente.

La presente invención está caracterizada por que, en el método de oxidación catalítica en fase gas para la producción de ácido acrílico o acroleína, se lleva a cabo la condición para la modificación de la temperatura de un reactor multi-tubular donde se introduce un catalizador que lleva a cabo la reducción catalítica en fase gas, por medio del control de la temperatura de entrada de un medio térmico.

40

(Sistema de Reacción)

Los ejemplos representativos del sistema de reacción en el proceso de producción de acroleína y ácido acrílico aplicado en la industria son un sistema de un paso, un sistema donde se recicla propileno que no ha reaccionado y un sistema donde se recicla el gas residual tras la combustión que se mencionará a continuación y, en la presente invención, no existiendo limitación en cuanto al sistema de reacción que incluye esos tres componentes.

45

(1) Sistema de un paso

50 Este sistema es un método donde, en una reacción de primera etapa, se mezcla propileno, aire y vapor, se suministran y se convierten en acroleína y ácido acrílico y su gas de salida no se separa del producto sino que se suministra a la reacción de la última etapa. También resulta común un método donde se suministran el aire y el vapor necesarios para la reacción de la última etapa a la reacción de la última etapa además del gas de salida de la reacción de primera etapa en ese momento.

55

(2) Sistema donde se recicla propileno que no ha reaccionado

El sistema es un método donde se introduce el gas de producción de reacción que contiene ácido acrílico obtenido en la reacción de última etapa en un dispositivo para la recogida de ácido acrílico de manera que se recoge ácido acrílico en forma de disolución acuosa, al tiempo que se suministra una parte del gas residual que contiene propileno que no ha reaccionado en el lado del dispositivo de recogida para ácido acrílico a la reacción de primera etapa, después de lo cual se recicla una parte del propileno que no ha reaccionado.

60

65

(3) Sistema donde se recicla el gas después de la combustión

El sistema es un método donde se introduce el gas de producción de reacción que contiene ácido acrílico obtenido en la reacción de la última etapa en un dispositivo para la recogida de ácido acrílico de manera que se recoge ácido acrílico en forma de disolución acuosa, se quema y se oxida todo el gas residual en el lado del dispositivo de recogida de ácido acrílico, y el propileno que no ha reaccionado etc. presente en el mismo se convierte principalmente en dióxido de carbono y agua y una parte del gas residual resultante sometido a combustión se añade a la reacción de primera etapa.

10 Generalmente, se usa un reactor multi-tubular de manera tal que el calor de reacción es muy elevado como en la reacción de oxidación, de forma que sea necesario proteger el catalizador por medio de un control estricto de la temperatura de reacción del catalizador y se tenga que mantener en gran medida la propiedad del catalizador para que se pueda mejorar la productividad del reactor.

15 En los últimos años, han aumentado significativamente las cantidades de producción de ácido acrílico a partir de propileno y ácido metacrílico a partir de isobutileno (tanto ácido acrílico como ácido metacrílico serán denominados como ácido (met)acrílico) como resultado de un aumento de su demanda. De este modo, se han construido muchas plantas en el mundo y la escala de producción de las plantas se ha ampliado hasta no menos de 100.000 toneladas al año para cada planta. A medida que aumenta la escala de producción, es necesario aumentar la cantidad de producción para cada reactor de oxidación y, como consecuencia de ello, la carga de propano, propileno o isobutileno del reactor de oxidación catalítica en fase gas se está ampliando. Como resultado de ello, existe demanda de reactores multi-tubulares altamente eficaces.

25 En la presente invención, se adopta un sistema donde se tiene que se someter una sustancia objeto de oxidación (es decir, propileno) a una oxidación catalítica en fase gas por medio de un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multi-tubular donde se instalan, en la dirección longitudinal del reactor, una cubierta de reactor cilíndrica que tiene una entrada de suministro de materia prima y una salida de retirada de producto, tubos de introducción circulares plurales para introducir el medio térmico en el interior de la cubierta del reactor cilíndrico o para sacarlo, que están dispuestos en la circunferencia externa de la cubierta del reactor cilíndrico, un dispositivo circular donde los tubos de introducción circulares plurales están conectados unos a otros, tubos de reacción plurales que están interrumpidos por placas de tubos plurales del reactor y que contienen el catalizador y placas plurales con tabiques deflectores para modificar la dirección del medio térmico introducido en la cubierta del reactor. En el tubo de reacción anterior, se introduce un catalizador de oxidación, es decir, un catalizador de tipo Mo-Bi y opcionalmente de tipo Mo-V. La característica del proceso de la presente invención es que, incluso a la hora de modificar la condición de temperatura, se puede llevar a cabo una operación continua y estable en particular debido al ajuste de la temperatura del medio térmico.

40 La presente invención es un método de oxidación catalítica en fase gas donde se usa propileno opcionalmente mezclado con propano, isobutileno o (met)acroleína o una de sus mezclas, como sustancia objeto de oxidación y sometida a una oxidación catalítica en fase gas, usando un gas que contiene oxígeno molecular, para preparar acroleína y ácido acrílico. Se preparan (met)acroleína, ácido (met)acrílico a partir de propileno, propano e isobutileno. Se prepara ácido (met)acrílico a partir de (met)acroleína.

45 "Gas de proceso" en la presente invención significa un gas que participa en la reacción de oxidación en fase gas tal como un sustancia objeto de oxidación en forma de gas de materia prima, conteniendo el gas oxígeno molecular y el producto resultante. "Materia prima" significa una sustancia objeto de oxidación.

Composición de gas de materia prima

50 Se introduce principalmente un gas mixto que contiene al menos una sustancia objeto de oxidación, es decir, propileno y opcionalmente propano, isobutileno o (met)acroleína, como gas de materia prima, conteniendo el gas oxígeno molecular, en el interior de un reactor multi-tubular usado para la oxidación catalítica en fase gas.

55 En la presente invención, la concentración de la sustancia objeto de oxidación en la materia prima es de un 6 a un 10 % en moles, mientras que el oxígeno y el vapor tienen una concentración de 1,5 a 2,5 veces en moles y de 0,8 a 5 veces en moles, respectivamente, con respecto a la sustancia objeto de oxidación. Se divide el gas de materia prima introducido en cada tubo de reacción, pasa a través del interior del tubo de reacción y reacciona en presencia del catalizador de oxidación que existe en el interior.

60 Reactor multi-tubular

65 La reacción de oxidación catalítica en fase gas que usa el reactor multi-tubular es un método que se ha usado ampliamente para la producción de ácido (met)acrílico o (met)acroleína a partir de al menos una sustancia objeto de oxidación como se ha definido anteriormente, usando oxígeno o un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de óxido sometido a formación de compuesto.

El reactor multi-tubular usado en la presente invención se ha usado comúnmente en la industria y no hay limitación particular con respecto al mismo.

5 Como se comenta a continuación, se ilustra una realización de la presente invención de acuerdo con la Figura 1 a Figura 5.

La Figura 1 es una vista aproximada en corte transversal que muestra una realización de un reactor multi-tubular de tipo intercambio de calor para el método de oxidación catalítica en fase gas de la presente invención.

10 Los tubos de reacción 1b, 1b se fijan a las placas de tubos 5a, 5b y se ajustan en una cubierta 2 de un reactor multi-tubular. Una entrada de suministro de materia prima que es una entrada para el gas de materia prima para la reacción y una salida de retirada de producto que es una salida para el producto son 4a ó 4b. Cuando el flujo de gas de proceso y el medio térmico están en contracorriente, la dirección de flujo del gas de proceso puede ser en cualquier dirección pero, debido a que la dirección de flujo del medio térmico en la cubierta del reactor se indica por medio de una flecha en forma de corriente de sentido ascendente en la Figura 1, 4b es una entrada de suministro de materia prima. Sobre la circunferencia externa de la cubierta del reactor, se dispone un tubo 3a de introducción circular para la introducción del medio térmico. El medio térmico, donde la presión de hace elevada por medio de una bomba de circulación 7 para que el medio térmico ascienda en la cubierta del reactor desde el tubo 3a de introducción circular, vuelve desde el tubo 3b de introducción circular hasta la bomba de circulación como resultado de la conversión de la dirección de flujo por medio de la configuración mutua de cada una de las placas 6a plurales perforadas con tabiques deflectores que tiene una abertura cerca del centro de la cubierta del reactor y las placas 6b perforadas con tabiques deflectores dispuestas de manera que presenten una abertura entre la circunferencia externa y la cubierta del reactor. Se enfría una parte del medio térmico que absorbe el calor de reacción por medio de un intercambiador de calor (no mostrado en el dibujo), a partir de un tubo de gases instalado en la parte superior de la bomba de circulación 7 y se introduce de nuevo en el interior del reactor a partir de la tubería 8a de suministro de medio térmico. Se lleva a cabo el ajuste de la temperatura del medio térmico por medio del control del termómetro 14 ajustando la temperatura del caudal del medio térmico circulado introducido desde la tubería 8a de suministro de medio térmico.

30 Aunque depende de la propiedad del catalizador usado, el ajuste de temperatura del medio térmico se lleva a cabo de tal manera que se hace que la diferencia de temperatura del medio térmico entre la tubería 8a de suministro de medio térmico y la tubería 8b de retirada de medio térmico sea de 1 a 10 °C o, preferentemente, de 2 a 6 °C.

35 Es preferible instalar una placa de rectificación (no mostrada en el dibujo) en la parte de la placa de tronco del interior de los tubos 3a y 3b de introducción circulares, de manera que la distribución del caudal del medio térmico en la dirección circunferencial se haga mínima. Se usa una placa porosa, una placa que tiene rendijas o similar como placa de rectificación y la rectificación se lleva a cabo de tal forma que, se modifican el área de abertura y el intervalo de rendijas de la placa porosa de forma que el medio térmico fluya en el interior de la misma, desde la circunferencia completa con el mismo caudal. Se puede controlar la temperatura en el tubo de introducción circular (3a; preferentemente, junto con 3b) por medio de la instalación de termómetros plurales 15.

45 Aunque no existe limitación particular para el número de placas con tabique deflector instaladas en la cubierta del reactor, es preferible instalar tres placas (dos placas de tipo 6a y una placa de tipo 6b), como resulta normal. Como resultado de la existencia de la placa con tabique deflector, se inhibe un flujo en sentido ascendente del medio térmico pero se convierte en una dirección transversal con respecto a la dirección del eje del tubo de reacción y se recoge el medio térmico en el centro a partir de la circunferencia externa de la cubierta del reactor, se convierte su dirección en la abertura de la placa 6a con tabique deflector, se desplaza hasta la circunferencia externa y alcanza el cilindro externo de la cubierta. Se convierte, de nuevo, el medio térmico en su dirección en la circunferencia externa de la placa 6b con tabique deflector, se recoge en el centro, asciende por la abertura de la placa 6a con tabique deflector, se desplaza hasta la circunferencia externa a lo largo de la placa 5a de tubo superior de la cubierta del reactor, pasa a través del tubo 3b de introducción tubular y se hace circular hasta una bomba.

50 Se inserta un termómetro 11 en el interior del tubo de reacción dispuesto en el reactor de manera que se transmita una señal incluso hasta el exterior del reactor y se registra la distribución de temperatura de la capa de catalizador en la dirección del eje del tubo del reactor. Se insertan termómetros plurales en el interior del tubo de reacción y un termómetro mide las temperaturas de 5 a 20 puntos en la dirección del eje del tubo.

Fig. 2, Fig. 3: Placa con tabique deflector.

60 Con respecto a la placa con tabique deflector usada en la presente invención, se puede usar cualquiera de las placas con tabique deflector circular y eclipsado de tipo segmento que se muestra en la Figura 2 y la placa con tabique deflector de tipo disco que se muestra en la Figura 3, con tal de que esté en una constitución de forma que la placa 6a con tabique deflector tenga una abertura próxima al centro de la cubierta del reactor, la placa 6b con tabique deflector tenga una abertura entre la circunferencia externa y el cilindro externo de la cubierta y el medio térmico cambie su dirección en cada abertura, de forma que se evite un flujo en derivación del medio térmico y se pueda modificar el caudal. En ambos tipos de placas con tabique deflector, la relación entre la dirección del flujo del

medio térmico y el eje del tubo de reacción no se modifica.

Con respecto a la placa con tabique deflector normal, con frecuencia se usa una placa con tabique deflector de tipo disco como se muestra en la Figura 3. Es preferible que el área de abertura central de la placa 6a con tabique deflector sea de un 5 a un 50 % o, más preferentemente, de un 10 a un 30 % del área de corte transversal de la cubierta del reactor. Es preferible que el área de abertura de la placa 2 de tronco de cubierta del reactor de la placa 6b con tabique deflector sea de un 5 a un 50 % o, más preferentemente, de un 10 a un 30 % del área de corte transversal de la cubierta del reactor. Cuando la proporción de abertura de las placas con tabique deflector (6a y 6b) es demasiado pequeña, el conducto del medio térmico se hace largo, aumenta la pérdida de presión entre los tubos de introducción circulares (3a y 3b) y la potencia de la bomba de circulación 7 para el medio térmico aumenta. Cuando la relación de abertura de la placa con tabique deflector es demasiado grande, aumentan el número de los reactores (1c).

Los intervalos de las placas con tabique deflector instaladas (intervalo entre las placas 6a y 6b con tabique deflector; e intervalo entre la placa 6a con tabique deflector y las placas de tubo 5a, 5b) son iguales en muchos casos aunque no siempre es necesario hacer que los intervalos sean iguales. Es recomendable una disposición tal que se garantice el caudal necesario del medio térmico determinado por medio del calor de la reacción de oxidación generado en el tubo de reacción y que la pérdida de presión del medio térmico se vuelva pequeña. En el tubo 3a de introducción circular en la entrada del medio térmico, debería evitarse que la posición del punto caliente de distribución de temperatura en el tubo de reacción y la posición de la placa con tabique deflector sean la misma. Esto es porque, debido a que el caudal del medio térmico cerca de la superficie de la placa con tabique deflector disminuye y el coeficiente de transferencia de calor es bajo, la temperatura del punto caliente se hace muy elevada cuando se solapa la posición del punto caliente.

Con el fin de evitar que la posición del punto caliente y la posición de la placa con tabique deflector sean la misma, es preferible investigar por adelantado por medio de experimentos que usan un dispositivo de pequeña escala (tal como un equipo de sobremesa y un equipo piloto) o por medio de simulación por ordenador.

Figura 4

La Figura 4 muestra una vista en corte transversal aproximada de un reactor multi-tubular cuando la cubierta del reactor está dividida por medio de una placa 9 de tubo intermedio y el método de oxidación catalítica en fase gas de la presente invención también incluye un método que usa la misma. En cada uno de los espacios divididos, se hacen circular los diferentes medios térmicos y se controlan a diferentes temperaturas. Se puede introducir el gas de materia prima desde cualquiera de 4a y 4b, en la Figura 4, mostrándose la dirección de flujo del medio térmico en la cubierta del reactor por medio de una flecha en forma de flujo ascendente y, por tanto, 4b cuando el flujo del gas de materia prima es en dirección de contracorriente con respecto al flujo del medio térmico es una entrada de suministro para la materia prima. El gas de materia prima introducido desde la entrada 4b de materia prima reacciona sucesivamente en el tubo de reacción del reactor.

En el reactor multi-tubular mostrado en la Figura 4, están presentes medios térmicos a diferentes temperaturas en las áreas superior e inferior (área A y área B de la Figura 4) en el reactor separado por la placa 9 de tubo intermedio y, por consiguiente, existen los siguientes casos en el tubo de reacción. De este modo, 1) un caso donde se introduce el mismo catalizador en la parte completa y se lleva a cabo una reacción donde la temperatura cambia en la entrada y la salida del gas de materia prima en el tubo de reacción; 2) un caso donde se introduce el catalizador en la parte de entrada del gas de materia prima y no se introduce catalizador en la parte de salida para hacerla hueca o no se introduce una sustancia inerte que no tenga reactividad de manera que el producto de reacción se enfríe rápidamente; y 3) un caso donde se introducen catalizadores diferentes en las partes de entrada y salida para el gas de materia prima y, entre ellas, no se introduce catalizador en la parte de salida para hacerla hueca o no se introduce una sustancia inerte que no tenga reactividad de manera que el producto de reacción se enfríe de forma rápida.

Por ejemplo, se introduce propileno y opcionalmente propano o isobutileno en forma de gas mezclado con gas que contiene oxígeno molecular, a partir de una entrada 4b de suministro de materia prima en el interior de un reactor multi-tubular mostrado en la Figura 4 objeto de uso en la presente invención y, en primer lugar, se transforma en (met)acroleína en la primera etapa de la reacción de primera etapa (área A del tubo de reacción) seguido de la oxidación de dicha (met)acroleína en la segunda etapa de la reacción de última etapa (área B del tubo de reacción) con el fin de preparar ácido (met)acrílico. En la parte de primera etapa (en lo sucesivo, se puede denominar "parte de primera etapa") y en la parte de segunda etapa (en lo sucesivo, se puede denominar "parte de última etapa"), se introducen diferentes catalizadores y cada uno de ellos se controla a diferentes temperaturas, de manera que se lleve a cabo la reacción en condición óptima. Se prefiere que una sustancia inerte que no participa en la reacción se introduzca en la parte en la que existe una placa de tubo intermedio entre la parte de primera etapa y la parte de última etapa del tubo de reacción.

65

Figura 5

En la Figura 5, se muestra una placa de tubo intermedio de manera ampliada. Las partes de etapa primera y última se controlan a diferentes temperaturas y, cuando la diferencia de temperaturas excede 100 °C, la transferencia de calor desde el medio térmico a temperatura elevada hasta el medio térmico a temperatura baja ya no es despreciable y la precisión de la temperatura de reacción en el lado de baja temperatura tiende de deteriorarse. En tal caso, es necesario llevar a cabo el aislamiento térmico para evitar la transferencia de calor o por debajo de la placa de tubo intermedio. La Figura 5 es el caso donde se usa la placa de aislamiento térmico y es preferible colocar dos o tres placas de aislamiento térmico en la posición en la que se encuentran aproximadamente 10 cm por encima o por debajo de la placa de tubo intermedio de manera que se forme el espacio estancado 12, donde se introduce el medio térmico sin flujo, con el fin de obtener el efecto de aislamiento térmico. Se fija la placa 10 de aislamiento térmico a la placa 9 de tubo intermedio, por ejemplo, a través un vástago espaciador 13.

En la Figura 1 y en la Figura 4, se muestra la dirección de flujo del medio térmico en el reactor por medio de una flecha como flujo ascendente, aunque también es posible una dirección inversa en la presente invención. A la hora de decidir la dirección del flujo de circulación del medio térmico, debería evitarse un fenómeno donde el gas o, de manera más específica, el gas inerte tal como nitrógeno, que puede estar presente en el extremo superior de la bomba de circulación 7 y la cubierta del reactor 2, sea capturado por el flujo de medio térmico. En caso de que el medio térmico sea un flujo ascendente (Figura 1), se aprecia un fenómeno de cavitación en la bomba de circulación cuando se captura el gas en la parte superior de la bomba de circulación 7 de manera que, en el peor de los casos, se destruye la bomba. En el caso donde el medio térmico sea un flujo descendente, tiene lugar un fenómeno de captura de gas en la parte superior de la cubierta del reactor y se aprecia una parte retenida de fase gas en la parte superior de la cubierta, de modo que la parte superior del tubo de reacción donde el gas queda retenido no se enfría gracias al medio térmico.

Como medio para evitar la retención de gas, es esencial que se forme una tubería de retirada de gas de modo que el gas de la capa gaseosa sea sustituido por el medio térmico y, para tal fin, se eleva la presión del medio térmico en la tubería 8a de suministro de medio térmico y se dispone una tubería de retirada 8b del medio térmico en un lugar lo más elevado posible en el cual se desea un aumento de la presión en la cubierta. Es preferible que la tubería de retirada de medio térmico esté ubicada al menos por encima de la placa de tubo 5a.

Cuando se adopta un reactor multi-tubular como se muestra en la Figura 1, en un reactor multi-tubular donde oxida propileno y opcionalmente propano o isotubileno con un gas que contiene oxígeno molecular y cuando el gas de proceso se encuentra en flujo descendente o, en otras palabras, cuando el gas de materia prima viene desde 4b y el producto se retira desde 4a, la concentración de (met)acroleína que constituye el producto deseado es elevada en las proximidades de la salida 4a de retirada de producto del reactor y tiene lugar el calentamiento por medio del calor de reacción, de manera que la temperatura del proceso también se vuelve elevada. Por consiguiente, en tal caso, es preferible colocar un intercambiador de calor después del reactor 4a de la Figura 1, para enfriar bien el gas de proceso, de modo que no tenga lugar una reacción de oxidación automática de (met)acroleína.

Cuando se adopta un reactor multi-tubular como el que se muestra en la Figura 4 y el gas de proceso está en flujo descendente o, con otras palabras, cuando el gas de materia prima viene desde 4b y el producto se retira desde 4a, la concentración de (met)acroleína que constituye el producto deseado es elevada en las proximidades de la placa 9 del tubo intermedio que es un punto final de la reacción de la primera etapa (área A del tubo de reacción) y el calentamiento tiene lugar por medio del calor de reacción, de manera que la temperatura del gas de proceso también se vuelve elevada. Además, cuando se introduce el catalizador únicamente en la primera etapa (área A del tubo de reacción: 5a-6a-6b-6a-9), la reacción no se lleva a cabo en la segunda etapa de los tubos de reacción 1b, 1c (área B del tubo de reacción: entre 9 y 5b) y el gas de proceso se enfría gracias al medio térmico que fluye por el conducto del lado de la cubierta donde se prepara la (met)acroleína de tal manera que no tiene lugar la reacción de oxidación automática. En ese caso, no se introduce el catalizador en el área B (entre 9 y 5b) de los tubos de reacción 1b, 1c, sino que el área se hace hueca o se introduce un sólido que no tiene reactividad en el interior de la misma. Se prefiere esto último para preparar mejor las características de la transferencia de calor.

Cuando se introducen diferentes catalizadores en la primera etapa (área A del tubo de reacción: 5a-6a-6b-6a-9) del reactor multi-tubular mostrado en la Figura 4 y en la segunda etapa (área B del tubo de reacción: 9-6a'-6b'-6a'-5b) del mismo donde se prepara la (met)acroleína a partir de propileno y opcionalmente propano o isobutileno en la primera etapa mientras que se prepara ácido (met)acrílico en la segunda etapa, la temperatura de la capa de catalizador de la primera etapa es elevada en comparación con la temperatura de la capa de catalizador de la segunda etapa. De manera más específica, las temperaturas de las áreas próximas al punto final de la reacción de la primera etapa (6a-9) y próximas al punto de inicio de la reacción de la segunda etapa (9-6a') se vuelven elevadas y, por tanto, es preferible que no se lleve a cabo la reacción en esas áreas sino que el gas de proceso se enfríe gracias al medio térmico que fluye por el conducto en el lado de la cubierta donde se prepara (met)acroleína, de tal manera que no tenga lugar la reacción de oxidación automática. En ese caso, se forma una parte donde no se introduce catalizador en el área próxima a la placa 9 de tubo intermedio (entre 6a-9-6a' de los tubos de reacción 1b, 1c) pero el área es hueca o se introduce un sólido que no tiene reactividad en el interior de la misma. Se prefiere esto último para preparar mejor las características de transferencia de calor.

## Puntos calientes

En primer lugar se calienta el gas de materia prima que pasa a través del tubo de reacción cuando pasa a través de una capa de catalizador de baja actividad, en la parte de entrada de gas de materia prima del tubo de reacción y alcanza la temperatura de inicio de la reacción. Se oxida la materia prima por parte del catalizador introducido como capa siguiente en el tubo de reacción y la temperatura aumenta de manera adicional por medio del calor de la reacción de oxidación. La cantidad que reacciona es la más abundante en la capa de catalizador próxima a la entrada de gas de materia prima y normalmente, dado que el calor de reacción generado es mayor que la cantidad de calor retirado gracias al medio térmico, actúa para elevar la temperatura del gas de materia prima formándose el punto caliente.

Aunque depende del ajuste de la actividad catalítica, existen muchos casos donde se forma el punto caliente en la posición de un 10 a un 80 % de la longitud completa del tubo de reacción a partir de la entrada de gas de materia prima del tubo de reacción. Por ejemplo, cuando se usa un tubo de reacción de 3 a 4 m, se forma en la posición de 0,3 a 3,2 m a partir de la entrada de gas de materia prima del tubo de reacción.

Cuando la cantidad de calor de reacción generada excede la capacidad de retirada de calor del medio térmico procedente de fuera del tubo de reacción, aumenta la temperatura del gas de materia prima más y más y también aumenta la generación de calor de reacción. Finalmente, tiene como resultado una reacción de alta velocidad que supera la temperatura más elevada para la cual el catalizador se muestra resistente, de modo que el catalizador cambia en términos de su calidad, provocando el deterioro y la destrucción. Cuando se lleva a cabo una ilustración que muestra el caso del reactor de primera etapa para la producción de acroleína según una reacción de oxidación de propileno por medio de un gas que contiene oxígeno molecular a modo de ejemplo, la temperatura del medio térmico es de 250 a 350 °C y la temperatura más elevada permisible del punto caliente es de 400 a 500 °C. Además, la temperatura del medio térmico en el reactor de última etapa para la producción de ácido acrílico según la oxidación de acroleína por medio de un gas que contiene oxígeno molecular es de 200 a 300 °C y la temperatura más elevada permisible del punto caliente es de 300 a 400 °C.

## Diámetro del tubo de reacción

Debido al hecho de que el interior del tubo de reacción que encierra el catalizador en un reactor de oxidación está en fase gas, la velocidad lineal del gas está limitada por la resistencia del catalizador y el coeficiente de transferencia de calor del tubo es el más pequeño, lo que tiene como resultado una limitación de la tasa por medio de transferencia de calor, el diámetro interno es muy importante ya que afecta en gran medida a la velocidad lineal del gas.

El diámetro interno del tubo de reacción del reactor multi-tubular de acuerdo con la presente invención se ve afectado por la cantidad de calor de reacción del tubo de reacción y por el tamaño de partícula del catalizador y es preferible que sea de 10 a 50 mm y, más preferentemente, de 20 a 30 mm. Cuando el diámetro interno del tubo de reacción es demasiado pequeño, son necesarios muchos tubos de reacción para llenar la cantidad total necesaria de catalizador, con lo cual aumenta mucho el trabajo por parte del fabricante del reactor, se requiere un coste elevado de fabricación y la rentabilidad industrial se vuelve deficiente. Por otra parte, cuando el diámetro interno del tubo de reacción es demasiado grande, el área superficial del tubo de reacción necesaria para la cantidad de catalizador se vuelve pequeña, de modo que el área de transferencia de calor para la retirada de calor de reacción también se vuelve pequeña.

## Medio térmico y coeficiente de transferencia de calor

Con respecto al medio térmico que fluye en el lado de la cubierta del reactor, con frecuencia se usa salitre que es una mezcla de nitratos, aunque también se puede usar un medio térmico de tipo éter fenílico que es de tipo líquido orgánico.

Como resultado del flujo del medio térmico, se retira calor de reacción en el tubo de reacción y se ha comprobado que, en el medio térmico introducido en el interior de la cubierta del reactor a partir de un tubo 3a de introducción circular para la introducción del medio térmico, existe una región donde se produce el flujo hacia el centro desde la circunferencia externa del reactor y una región donde se invierte la dirección de flujo en el centro y que, en cada región, el efecto de retirada de calor es completamente diferente. Cuando la dirección del flujo del medio térmico está en ángulo recto con respecto al eje del tubo de reacción, el coeficiente de transferencia de calor es de 1.000 a 2.000 W/m<sup>2</sup> °C mientras que, cuando no se encuentra en ángulo recto, aunque siendo diferente si el caudal es en sentido ascendente o descendente, es de 100 a 300 W/m<sup>2</sup> °C cuando se usa salitre como medio térmico.

Por otra parte, por supuesto el coeficiente de transferencia de calor en la capa catalítica del tubo de reacción depende del caudal del nuevo gas de materia prima pero, debido a que únicamente es de aproximadamente 100 W/m<sup>2</sup> °C, no es necesario decir que la limitación de la tasa de transferencia de calor que corresponde a la fase gaseosa del tubo es la misma que se reconoce hasta el momento. Específicamente, cuando el flujo de medio térmico está en ángulo recto con respecto a la dirección del eje del tubo, la resistencia de transferencia de calor fuera del tubo es de 1/10 a 1/20 de la correspondiente al gas en el tubo e, incluso cuando el caudal del lado del medio

térmico varía, la influencia total sobre la resistencia de transferencia de calor es pequeña. No obstante, cuando el medio térmico es un flujo paralelo al eje del tubo, los coeficientes de transferencia de calor fuera y dentro del tubo de reacción son similares, de manera que el estado del fluido fuera del tubo afecta en gran medida a la eficacia de retirada de calor. De este modo, cuando el coeficiente de transferencia de calor fuera del tubo es de  $100 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ , el coeficiente total de transferencia de calor es la mitad de eso y, además, el coeficiente total de transferencia de calor se ve afectado por la mitad del cambio de la resistencia de transferencia de calor fuera del tubo.

#### Catalizador

- 10 Con respecto al catalizador usado para la reacción de oxidación catalítica en fase gas para la producción de ácido (met)acrílico o (met)acroleína, es el que se usa para la reacción de primera etapa desde una olefina hasta un aldehído insaturado o ácido insaturado y el que se usa para la reacción de última etapa desde el aldehído insaturado hasta el ácido insaturado.
- 15 Con respecto al catalizador de óxido sometido a formación de compuesto de tipo Mo-Bi usado para la reacción de etapa anterior (reacción desde olefina hasta aldehído insaturado o ácido insaturado) para producir principalmente acroleína por medio de reacción de oxidación catalítica en fase gas, se puede listar lo que se representa por medio de la siguiente fórmula (I):



- 20 En la fórmula anterior (I), A es al menos un elemento seleccionado entre níquel y cobalto; B es al menos un elemento seleccionado entre sodio, potasio, rubidio, cesio y talio; C es al menos un elemento seleccionado entre metales alcalino térreos; D es al menos un elemento seleccionado entre fósforo, telurio, antimonio, estaño, cerio, plomo, niobio, manganeso, arsénico, boro y cinc; E es al menos un elemento seleccionado entre silicio, aluminio, titanio y circonio; y O es oxígeno. Cada uno de a, b, c, d, e, f, g, h, i y x significa la relación atómica de Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, E y O respectivamente y, cuando  $a = 12$ , entonces  $0 \leq b \leq 10$ ,  $0 < c \leq 10$  (preferentemente,  $0,1 \leq c \leq 10$ ),  $0 < d \leq 10$  (preferentemente,  $0,1 \leq d \leq 10$ ),  $2 \leq e \leq 15,0$ ,  $0 < f \leq 10$  (preferentemente,  $0,001 \leq f \leq 10$ ),  $0 \leq g \leq 10$ ,  $0 \leq h \leq 4$  y  $0 \leq i \leq 30$ , y x es un valor que se determina por medio del estado oxidado de cada elemento.

- 30 Con respecto al catalizador de óxido sometido a formación de compuesto de tipo Mo-V usado en la reacción de última etapa (reacción desde el aldehído insaturado hasta el ácido insaturado) para la producción de ácido acrílico por medio de la oxidación de acroleína en la reacción de oxidación catalítica en fase gas mencionada anteriormente, se puede listar los que se representa por medio de la siguiente fórmula (II).



- 40 En la fórmula (II) anterior, X es al menos un elemento seleccionado entre Mg, Ca, Sr y Ba; Y es al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb y Bi; y O es oxígeno. Cada uno de a, b, c, d, e, f y g es una relación atómica de Mo, V, W, Cu, X, Y y O, respectivamente y, cuando  $a = 12$ , entonces  $2 \leq b \leq 14$ ,  $0 \leq c \leq 12$ ,  $0 \leq d \leq 6,0$ ,  $0 \leq e \leq 3$  y  $0 \leq f \leq 3$  y g es un valor determinado por medio del estado oxidado de cada elemento. Los catalizadores anteriormente mencionados se pueden preparar por medio del método divulgado, por ejemplo, en el documento JP-A-63-54942, el documento JP-B-6-13096 y en el documento JP-B-6-38918.

- 45 El catalizador usado en la presente invención puede ser un catalizador moldeado que se moldea por medio de un método de moldeo por extrusión o un método de compresión de un comprimido o se puede llevar a cabo un catalizador donde un óxido sometido a formación de compuesto que comprende componentes catalíticos se transporta sobre un vehículo inerte tal como carburo de silicio, alúmina, óxido de circonio u óxido de titanio.

- 50 No existe limitación particular para la forma del catalizador usado en la presente invención sino que se puede usar cualquier forma de esferas, columna, cilindro, estrella y anillo así como forma amorfa.

#### Diluyente

- 55 Se puede usar el catalizador anteriormente mencionado por medio de mezcla con una sustancia inerte como diluyente.

- 60 No existe limitación particular para la sustancia inerte con tal de que sea estable en la condición de la reacción anterior y no reaccione con la sustancia de materia prima ni el producto. De manera más específica, se prefiere una sustancia usada como vehículo para catalizadores tal como alúmina, carburo de silicio, sílice, óxido de circonio u óxido de titanio.

No existe limitación particular en cuando a la forma del mismo como en el caso del catalizador y se puede usar cualquier forma tal como esfera, columna, cilindro, estrella, anillo, pequeño copo o red y también una forma amorfa. Su tamaño, etc., se puede decidir tomando en consideración el diámetro del tubo de reacción y la pérdida de presión.

5 Se puede decidir de manera apropiada la cantidad de sustancia inerte usada como diluyente dependiendo de la actividad catalítica deseada.

Capa de catalizador, ajuste de actividad, etc.

10 Se puede modificar la actividad de una capa de catalizador en el tubo de reacción.

Con respecto al método para ajustar el cambio de actividad de una capa de catalizador en el tubo de reacción, existe un método donde se ajusta la composición del catalizador y se usa un catalizador que presenta actividad diferente para cada capa de catalizador, un método donde se mezclan partículas de catalizador con partículas de sustancia inerte para diluir el catalizador donde se ajusta la actividad de cada capa de catalizador, etc.

Un ejemplo específico del último método es que la capa de catalizador esté formada, por ejemplo, por dos capas donde se prepara una capa de catalizador de la parte de entrada de gas de materia prima del tubo de reacción en el interior de la capa de catalizador que tiene una relación elevada de partículas de sustancia interna en la cual se hace que la relación usada de partículas de sustancia inerte sea, por ejemplo, de 0,3 a 0,7 con respecto al catalizador, de manera que se prepare una capa de baja actividad al tiempo que, en la capa de catalizador del lado de salida del tubo de reacción, la relación sea por ejemplo tan baja como de 0 a 0,5 o no se introduzca catalizador no diluido, de forma que se prepare una capa de alta actividad.

25 No existe limitación particular para el número de capas de catalizador formadas en la dirección del eje del tubo del reactor multi-tubular. No obstante, cuando el número de capas de catalizador es demasiado elevado, se requiere mucho trabajo para la introducción del catalizador y, por tanto, el número de capas de catalizador es normalmente de 1 a 10. Con respecto a la longitud de cada capa de catalizador, se decide su valor óptimo por parte de las especies de catalizador, el número de capas de catalizador, la condición de reacción, etc., y por tanto, se puede decidir de manera apropiada de modo que sea posible lograr completamente la ventaja de la presente invención.

Temperatura máxima de reacción

35 La "temperatura máxima de reacción" es el valor máximo de la temperatura máxima para cada capa de catalizador de los tubos de reacción que están presentes en números plurales.

40 Cuando la capa de catalizador está en estado multi-estratificada, la "temperatura máxima de reacción" en comparación con la temperatura de entrada (en lo sucesivo, se puede denominar como temperatura de entrada del medio térmico) del reactor para el medio térmico, con el fin de ajustar la temperatura de reacción de la presente invención, es la temperatura más alta entre ellas.

45 De manera más específica, en el caso de un relleno de tres capas, cuando cada temperatura máxima en términos de valor medio para cada tubo de reacción es 360 °C para la primera capa, 370 °C para la segunda capa y 350 °C para la tercera capa y la temperatura de entrada del medio térmico es de 330 °C, la diferencia de temperatura de 40 °C entre 370 °C para la segunda capa y 330 °C para la temperatura de entrada del medio térmico es un valor a considerar si se tiene que aplicar el proceso de la invención de manera eficaz. En el proceso de la invención, es posible una aplicación eficaz cuando "la diferencia de temperatura es de 20 °C o más" y, en el caso del ejemplo mencionado anteriormente, se puede aplicar el proceso de la presente invención de manera eficaz.

50 En caso de llevar a cabo la operación cuando la diferencia de temperatura entre la temperatura máxima de reacción más elevada y la temperatura de entrada del medio térmico es menor de 20 °C, el cambio de la temperatura máxima de reacción más elevada hasta la temperatura de entrada del medio térmico es pequeño (incluso cuando se cambia la temperatura de entrada del medio térmico en la medida de 1 °C, el cambio de la temperatura máxima de reacción más elevada es de aproximadamente 1 a 2 °C) y, por tanto, se puede aplicar el proceso de la presente invención.

60 En la presente invención, no existe limitación particular para el método para establecer la posición que muestra la temperatura máxima de reacción en la dirección del eje del tubo de cada capa de catalizador y sus ejemplos son los medios por los cuales se modifican de forma apropiada la relación de sustancia inerte con respecto a catalizador, la forma del catalizador, el tipo de catalizador (composición, temperatura de combustión tras la preparación del catalizador, etc.) y similares. En el caso de un catalizador sobre soporte, también se puede adoptar un medio donde se modifique la cantidad transportada de componente catalíticamente activo.

Ajuste de la temperatura de entrada para el medio térmico

5 En el reactor multi-tubular usado para la oxidación catalítica en fase gas de propileno y similares, existen de varios miles a varias decenas de miles de tubos de reacción y, en los métodos de introducción convencionales, es muy difícil que el estado de introducción del catalizador en todos los tubos de reacción sea uniforme.

10 Un ejemplo específico es que, debido a la diferencia de pérdida de presión generada por la diferencia durante la operación de introducción, se produce una variación en la cantidad de gas que fluye al interior del tubo de reacción así como en el estado de la reacción para cada uno de los tubos de reacción de modo que, incluso en el mismo reactor, se produce una situación donde el estado de reacción difiere para cada tubo de reacción.

15 Además, se decide la temperatura de reacción a través de un valor medio del estado de reacción para todos los tubos de reacción. Por ejemplo, en un reactor de primera etapa con un objetivo de reacción de oxidación de propileno, existe una dispersión de las tasas de conversión de propileno para cada tubo de reacción y, por tanto, se decide la temperatura de un punto caliente debido al inconveniente, como se ha comentado anteriormente, de que el estado de reacción es diferente en cada tubo de reacción o a que todos los tubos de reacción no se operan siempre en condiciones óptimas.

20 En tales circunstancias, cuando la condición de operación es constante, no hay problema alguno pero, en estado no estacionario tal como en el caso de que se modifica la cantidad de suministro de gas de materia prima debido al ajuste de la producción o similar, se produce como resultado la inactivación del catalizador, por ejemplo, por medio de la formación de un punto caliente debido al inconveniente, como se ha comentado anteriormente, de que el estado de reacción es diferente en cada tubo de reacción o a que todos los tubos de reacción no se operan en condiciones óptimas.

25 Como medio para evitar lo anterior, la presente invención adopta una condición para modificar la temperatura de entrada del medio térmico especificada por medio de la presente invención, de manera que se solucionan dichos inconvenientes.

30 De manera más específica, en una operación de modificación de la temperatura de entrada del medio térmico,

35 (1) el cambio se lleva a cabo con el intervalo de 2 °C o menos por cada operación de cambio; y  
(2) se lleva a cabo una operación de cambio con un intervalo de tiempo de 10 minutos o más a partir de la otra operación de cambio que se lleva a cabo justo antes de la operación de cambio, en caso de que se lleve a cabo una operación de cambio de forma sucesiva a otra operación de cambio.

Cuando la operación de cambio es de más de 2 °C, el estado no estacionario del cambio favorece la temperatura máxima de reacción en la cual puede tener lugar la inactivación del catalizador.

40 Además, cuando se llevan a cabo operaciones de cambio de manera sucesiva, los cambios en el sistema provocados por la operación de cambio no son capaces de seguir la operación de cambio y, de nuevo, se favorece la temperatura máxima a la cual puede tener lugar la inactivación del catalizador. Como resultado de la investigación de los presente inventores, se establece que el intervalo de tiempo para las operaciones de cambio no es menor de 10 minutos, o preferentemente, no menor de 20 minutos.

45 Método para ajustar la temperatura de entrada del medio térmico

50 En la presente invención, se puede usar cualquier método como método de ajuste de la temperatura de entrada del medio térmico.

55 Por ejemplo, se dispone un intercambiador de calor en 8b de la Figura 1, se retira calor desde una parte o desde la totalidad del medio térmico, seguido de la vuelta al reactor desde 8a, donde se puede ajustar la temperatura del medio térmico. No existe limitación particular para el tipo de intercambiador de calor anterior. De manera más específica, se puede mencionar un tipo de placa de tubo fijo longitudinal, un tipo de placa de tubo fijo transversal, un tipo de tubo con forma de U, un tipo de tubo doble, un tipo en espiral, un tipo de bloque cuadrado, etc. Con respecto al material, los usados frecuentemente son acero al carbono, acero inoxidable, etc, pero no son limitantes. La selección se puede hacer desde el punto de vista de resistencia térmica, resistencia frente a la corrosión, rentabilidad, etc.

60 Como se muestra a continuación, se mencionarán cuestiones adicionales de la presente invención.

Etapa para la producción de ácido acrílico o acrilato

65 Con respecto a la etapa de producción de ácido acrílico usando un control de la reacción de oxidación que emplea la presente invención como se ha mencionado anteriormente, se pueden mencionar los siguiente (i) a (iii), por ejemplo:

(i) se llevan a cabo una etapa de oxidación en la cual se somete/n propileno y opcionalmente propano y/o acroleína a oxidación catalítica en fase gas, una etapa de captura en la cual se pone en contacto el gas que contiene ácido acrílico procedente de la etapa de oxidación con agua de manera que se captura el ácido acrílico en forma de disolución acuosa de ácido acrílico y una etapa de extracción en la cual se somete el ácido acrílico a extracción a partir de la disolución acuosa de ácido acrílico usando un disolvente de extracción apropiado, posteriormente se separa del disolvente, se lleva a cabo la purificación por medio de una etapa de purificación y, posteriormente, se suministran un aducto de Michael de ácido acrílico y un líquido de alto punto de ebullición que contiene el inhibidor de polimerización usado en cada etapa, a una torre de reacción de degradación, en forma de materias primas, para recuperar las fracciones de valor y se suministran dichas fracciones de valor en cualquiera de las etapas tras el etapa de captura;

(ii) se llevan a cabo una etapa de oxidación donde se somete/n propileno y opcionalmente propano y/o acroleína a oxidación catalítica en fase gas para producir ácido acrílico, una etapa de captura donde se pone en contacto el gas que contiene acrílico procedente de la etapa de oxidación con agua de manera que se captura el ácido acrílico en forma de disolución acuosa de ácido acrílico, una etapa de separación azeotrópica en la cual se destila la disolución acuosa de ácido acrílico en una torre de separación azeotrópica en presencia de un disolvente azeotrópico, en la cual se saca el ácido acrílico bruto fuera de la parte inferior de la torre y una etapa de separación del ácido acético en la cual se retira el ácido acético y purificación para las impurezas de alto punto de ebullición, posteriormente se suministra un aducto de Michael de ácido acrílico posterior a la purificación y un líquido de alto punto de ebullición que contiene inhibidor de polimerización usado para esas etapas de producción, a una torre de reacción de degradación en forma de materias primas para recuperar las fracciones de valor y se suministran las dichas fracciones de valor a cualquiera de las etapas tras la etapa de captura; y

(iii) se llevan a cabo una etapa de oxidación en la cual se produce ácido acrílico por medio de oxidación catalítica en fase gas de propileno y opcionalmente de propano y/o acroleína, una etapa de captura/separación en la cual se pone en contacto el gas que contiene ácido acrílico con un disolvente orgánico para capturar el ácido acrílico en forma de disolución de ácido acrílico en el disolvente orgánico de manera que se retiran agua, ácido acético, etc. al mismo tiempo, una etapa de separación en la cual se extrae el ácido acrílico de la disolución de ácido acrílico en el disolvente orgánico, una etapa donde se suministran un aducto de Michael de ácido acrílico que contiene un líquido de alto punto de ebullición, un disolvente orgánico y un inhibidor de polimerización usado en las etapas de producción a una torre de reacción de degradación, en forma de materias primas, para recuperar las fracciones de valor y se suministran dichas fracciones de valor en cualquiera de las etapas posteriores a la etapa de captura y una etapa en la cual se purifica parcialmente el disolvente orgánico.

Una etapa para la producción de acrilato comprende una etapa de reacción de esterificación en la cual, por ejemplo, se hace reaccionar ácido acrílico con alcohol usando un ácido orgánico o una resina de intercambio catiónico como catalizador y una etapa de purificación en la cual se llevan a cabo la extracción, evaporación y destilación, en forma de operaciones unitarias, para concentrar el acrilato bruto preparado en la reacción. Cada unidad de operación se escoge de forma apropiada por medio de la relación de materia prima de ácido acrílico con respecto a alcohol en la reacción de esterificación, las especies usadas para la reacción de esterificación o las propiedades físicas de cada una de las materias primas, sub-productos de la reacción y acrilato. Después de cada una de las operaciones unitarias, se prepara el producto por medio de la torre de purificación de acrilato. El líquido de la parte inferior de la torre de purificación contiene aductos de Michael que comprenden principalmente acrilato,  $\beta$ -acriloxipropionato,  $\beta$ -alcoxipropionato y  $\beta$ -hidroxipropionato y se suministra de manera adicional a una torre de reacción de degradación en forma de líquido de alto punto de ebullición que contiene un inhibidor de polimerización usado para la etapa de producción o se envía de nuevo a un proceso en el cual se recuperan las fracciones de valor.

En la producción de ácido acrílico o acrilato que es un compuesto de fácil polimerización, se usa un inhibidor de polimerización para evitar la generación de polímeros durante la producción.

Ejemplos específicos de inhibidor de polimerización son acrilato de cobre, ditiocarbamato de cobre, compuesto de fenol y compuesto de fenotiazina. Ejemplos de ditiocarbamato de cobre son dialquiltiocarbamato de cobre tal como dimetilditiocarbamato de cobre, dietilditiocarbamato de cobre, dipropilditiocarbamato de cobre y dibutilditiocarbamato de cobre; cicloalquilen-ditiocarbamato de cobre tal como etilenditiocarbamato de cobre, tetrametilenditiocarbamato de cobre, penta-metilenditiocarbamato de cobre y hexametilenditiocarbamato de cobre; y oxidialquilen-ditiocarbamato cíclico de cobre tal como oxidietilen-ditiocarbamato de cobre. Ejemplos de compuesto de fenol son hidroquinona, metoquinona, pirogalol, catecol, resorcinol, fenol y cresol. Ejemplos de fenotiazina son fenotiazina, bis( $\alpha$ -metilbencil)-fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina y bis( $\alpha$ -dimetilbencil)fenotiazina.

También se pueden incluir sustancias diferentes de las mencionadas anteriormente en algunos procesos y resulta evidente que su tipo no afecta a la presente invención.

Se usan el ácido acrílico o el acrilato producidos para varios fines. Ejemplos específicos de usos son polímeros superabsorbentes, floculantes, adhesivos sensibles a la presión, pinturas, adhesivos y agentes de reformado de fibras.

## Ejemplos

Ahora se ilustrará específicamente la presente invención por medio de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes, pero no está limitada a los mismos.

5

### Ejemplo 1

#### Catalizador

10 Se disolvió paramolibdato de amonio (94 partes en peso) en 400 partes en peso de agua pura con calentamiento. Por otra parte, se disolvieron 7,2 partes en peso de nitrato férrico, 25 partes en peso de nitrato de cobalto y 38 partes en peso de nitrato de níquel en 60 partes en peso de agua pura con calentamiento. Se mezclaron esas disoluciones con agitación suficiente para proporcionar una disolución en forma de suspensión.

15 Después de eso, se disolvieron 0,85 partes en peso de borax en 0,36 partes en peso de nitrato de potasio en 40 partes en peso de agua pura con calentamiento y se añadieron a la suspensión anterior. Posteriormente, se añadieron a la misma 64 partes en peso de sílice granulada seguido de agitación. Después de eso, se añadieron a la misma 58 partes en peso de subcarbonato de bismuto, sometido previamente a formación de compuesto con un 0,8 % en peso de Mg, seguido de agitación/mezcla, se secó la suspensión por medio de calentamiento y se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300 °C durante 1 hora y se preparó el sólido granulado resultante en forma de comprimidos que tenían cada uno un diámetro de 5 mm y una altura de 4 mm, por medio de compresión de comprimidos usando una máquina de moldeo y se sometieron a combustión a 500 °C durante 4 horas para proporcionar un catalizador de primera etapa.

20 El catalizador de la primera etapa fue un óxido sometido a formación de compuesto de tipo Mo-Bi que tenía una relación de composición de polvo de catalizador de una composición de Mo (12), Bi (5), Ni (3), Co (2), Fe (0,4), Na (0,2), Mg (0,4), B (0,2), K (0,1), Si (24) O (x) (donde x que es una composición para oxígeno es un valor decidido por el estado de oxidación de cada metal).

30 Producción de ácido acrílico y acroleína a partir de propileno

En este ejemplo, se usó un reactor multi-tubular que fue el mismo que el que se muestra en la Figura 1.

35 De manera más específica, se usó un reactor multi-tubular de cubierta de reactor (diámetro interno: 4.500 mm) que tenía 10.000 tubos de reacción de acero inoxidable donde cada tubo de reacción tenía 3,5 mm de longitud y 27 mm de diámetro. No se colocó el tubo de reacción en la región de abertura circular en el centro de la placa 6a con tabique deflector y forma de disco que tenía una abertura cerca del centro de la cubierta del reactor. En la placa con tabique deflector, se dispusieron una placa 6a perforada con tabique deflector que tenía una abertura cerca del centro de la cubierta del reactor y un placa 6b con tabique deflector y forma de disco dispuesta para tener una abertura entre la circunferencia externa y la cubierta del reactor, en el orden 6a-6b-6a con los mismos intervalos, donde la relación de abertura de cada una de las placas con tabique deflector fue de un 18 %.

40 Se usó una sal de mezcla de nitratos (salitre) como medio térmico y se suministró desde la parte inferior del reactor y se extrajo fuera de la parte superior del reactor para recirculación.

45

Se extrajo una parte de este medio térmico fuera de 8b para retirar calor y se envió de nuevo a 8a. Como consecuencia de ello, se ajustó la temperatura del medio térmico suministrado al reactor y se midió la temperatura por medio de un termómetro.

50 Con respecto al catalizador que se tiene que introducir en cada tubo de reacción, se ajustó la actividad catalítica por medio de mezcla del catalizador de primera etapa anteriormente mencionado y se usaron bolas preparadas a partir de sílice que tenían cada una 5 mm de diámetro y que no tenían actividad catalítica y se introdujeron en la entrada del tubo de reacción, de manera que la relación de actividad catalítica fue de 0,5, 0,7 y 1, para formar la capa de catalizador tri-estratificada.

55

Se suministró gas de materia prima desde la parte inferior del reactor para establecer un tipo de contracorriente con respecto al medio térmico, y se suministró gas de materia prima que comprendía una concentración de propileno de un 9 % molar, una concentración de oxígeno molecular de un 14,5 % molar, un 9 % molar de agua y un 67,5 % molar de nitrógeno de 75 kPa (presión de indicador), a 12.300 Nm<sup>3</sup>/h. Se insertó un termómetro que tenía diez puntos de medición en la dirección del eje del tubo en el interior del tubo de reacción, para medir la distribución de temperatura.

60

65 Cuando se fijó la temperatura de entrada del medio térmico (temperatura de entrada para el salitre) en 335 °C y se llevó a cabo la operación durante una semana, la temperatura máxima de reacción del catalizador de primera capa fue la más elevada alcanzando un valor de 395 °C y la tasa de conversión de propileno fue de un 95 %, mientras que el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 92 %. Como para el caso de la temperatura de reacción,

se usó la temperatura del salitre que se suministró al reactor. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida para el salitre fue de 5 °C.

Se aumentó el gas de materia prima hasta un valor de 13.530 Nm<sup>3</sup>/h (un aumento de un 10 %).

5 Con el fin de proporcionar la misma tasa de conversión (un 97 %) de propileno, se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 1 °C, posteriormente se elevó de nuevo en 1 °C después de 1 hora y, transcurrida 1 h más, se elevó en 1 °C para dar 338 °C.

10 Trascurridas 2 horas, el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 97 % en términos de propileno y el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 92 %. La temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador fue de 405 °C y la operación estable procedió de manera continua.

#### Ejemplo Comparativo 1

15 Se llevó a cabo una operación por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que el método para modificar la temperatura de entrada del medio térmico se cambió como se muestra a continuación.

20 Se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 3 °C desde 335 °C en una operación para dar 338 °C.

Tras un corto período de tiempo, la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador aumentó hasta 440 °C, donde el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 99 % en términos de propileno y un rendimiento total de acroleína y ácido acrílico de un 89 %. Por consiguiente, se rebajó la temperatura de entrada del medio térmico en 2 °C para dar 336 °C.

25 Ejemplo Comparativo 2

Se llevó a cabo una operación por medio del mismo método que en el Ejemplo 1 exceptuando que el método para modificar la temperatura de entrada del medio térmico se cambió como se muestra a continuación.

30 Se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 1 °C desde 335 °C, se elevó en 1 °C transcurridos 5 minutos y, transcurridos 5 minutos más, se elevó en 1 °C para dar 338 °C.

35 Tras un corto período de tiempo, la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador aumentó hasta 436 °C, donde el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 98,8 % en términos de propileno y un rendimiento total de acroleína y ácido acrílico de un 89,3 %. Por consiguiente, se rebajó la temperatura de entrada del medio térmico en 2 °C para dar 336 °C.

#### Ejemplo 2

40 Se llevó a cabo una operación en la misma condición que en el Ejemplo 1, exceptuando que la diferencia de temperatura del salitre a suministrar al reactor entre la entrada y la salida se hizo de 3 °C.

45 Cuando se llevó a cabo una operación durante una semana tras ajustar la temperatura de entrada para el medio térmico en 337 °C, la temperatura máxima de reacción de la primera capa de catalizador fue la más elevada mostrando un valor de 390 °C. La tasa de conversión de propileno fue de un 97 % y el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 92 %.

Se aumentó el gas de materia prima hasta un valor de 13.530 Nm<sup>3</sup>/h (un aumento de un 10 %).

50 Con el fin de proporcionar la misma tasa de conversión de propileno de un 97 %, se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 1 °C, posteriormente se elevó de nuevo en 1 °C después de 1 hora y, transcurrida 1 h más, se elevó en 1 °C para dar 340 °C.

55 Trascorridas 2 horas, el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 97,5 % mientras que el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 93 % y la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador fue de 400 °C en la cual fue posible continuar la operación de forma estable.

#### Ejemplo Comparativo 3

60 Se llevó a cabo una operación por medio del mismo método que en el Ejemplo 2 exceptuando que el método para modificar la temperatura de entrada del medio térmico se cambió como se muestra a continuación.

Se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 3 °C desde 337 °C en una operación para dar 340 °C.

65

Tras un corto período de tiempo, la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador aumentó hasta 438 °C, donde el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 99 % en términos de propileno y un rendimiento total de acroleína y ácido acrílico de un 89 %. Por consiguiente, se rebajó la temperatura de entrada del medio térmico en 2 °C para dar 338 °C.

5

## Ejemplo 3

## Catalizador

10 Como para el catalizador de una oxidación catalítica en fase gas de propileno, se preparó un catalizador que tenía la siguiente composición (en relación atómica) por medio de un método divulgado en el documento JP-A-63-54942.

Mo: Bi : Co : Fe : Na : B : K : Si : O = 12 : 1 : 0,6 : 7 : 0,1 : 0,2 : 0,1 : 18 : X (donde X que es una composición de oxígeno es un valor que se decide por medio del estado oxidado de cada elemento metálico).

15

Se introdujeron, en el interior del tubo de reacción, 0,43 l de una mezcla de un 50 % de catalizador y un 30 % de bolas de alúmina en términos de relación en volumen para la primera capa, 0,43 l de una mezcla de un 70 % de catalizador y un 30 % de bolas de alúmina en términos de relación en volumen para la segunda capa y 0,86 l de catalizador para la tercera capa.

20

## Método de reacción

Se llevó a cabo la reacción en el mismo reactor que en el Ejemplo 1, en la condición de la composición de gas de materia prima del Ejemplo 1, en la cual la cantidad de suministro fue de 10.320 Nm<sup>3</sup>/hora.

25

Cuando la temperatura de entrada del medio térmico fue de 323 °C, la temperatura máxima de reacción de la primera capa de catalizador fue la más elevada alcanzando un valor de 380 °C, y la tasa de conversión de propileno fue de un 97 % mientras que el rendimiento total de ácido acrílico y acroleína fue de un 92 %.

30

Después de eso, se aumentó el gas de materia prima hasta un valor de 11.868 Nm<sup>3</sup>/h (un aumento de un 15 %).

Con el fin de proporcionar la misma tasa de conversión de propileno de un 97 %, se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 2 °C, posteriormente se elevó en 1 °C después de 1 hora y, transcurrida 1 h más, se elevó en 1 °C para dar 327 °C.

35

Trascurridas 2 horas, el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 97 % mientras que el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 92 % y la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador fue de 395 °C en la cual fue posible continuar la operación de forma estable.

40

## Ejemplo Comparativo 4

Se lleva a cabo una operación por medio del mismo método que en el Ejemplo 3, exceptuando que el método para modificar la temperatura de entrada para el medio térmico se modificó como se muestra a continuación.

45

Se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 4 °C desde 323 °C en una operación para dar 327 °C.

Tras un corto período de tiempo, la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador aumentó hasta 445 °C y, por consiguiente, se llevó a cabo una operación de parada de emergencia para la protección del catalizador.

50

## Ejemplo Comparativo 5

Se llevó a cabo una operación por el mismo método que en el Ejemplo 3 excepto que el método para modificar la temperatura de entrada del medio térmico se modificó como se muestra a continuación.

55

Se elevó la temperatura de entrada del medio térmico en 2 °C desde 323 °C, se elevó 1 °C después de 5 minutos y, transcurridos 5 minutos más, se elevó 1 °C para dar 327 °C.

60

Tras un corto período de tiempo, la temperatura máxima de reacción más elevada de la primera capa de catalizador aumentó hasta 440 °C, en la cual el gas de reacción mostró una tasa de conversión de un 99 %, en términos de propileno y el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 88 %. Por consiguiente, se rebajó la temperatura de entrada del medio térmico en 2 °C para obtener 325 °C y se mantuvo ese estado.

65

Tras un corto período de tiempo, se rebajó la temperatura máxima de reacción para alcanzar 376 °C. Debido a que la tasa de conversión de propileno alcanzó un valor de un 95 %, el método para modificar la temperatura de entrada del medio térmico del Ejemplo 3 se llevó a cabo para elevar hasta un 97 %, en la cual se pudo obtener un estado

estable.

5 Aunque se ha descrito la invención con detalle y en referencia a sus realizaciones específicas, resultará evidente para el experto en la técnica que se pueden llevar a cabo varios cambios y modificaciones en la misma sin alejarse del alcance de las reivindicaciones.

Esta solicitud está basada en la solicitud de patente japonesa (Nº de solicitud 2003-416718) presentada el 15 de diciembre de 2003.

10 **Susceptibilidad de Aplicación Industrial**

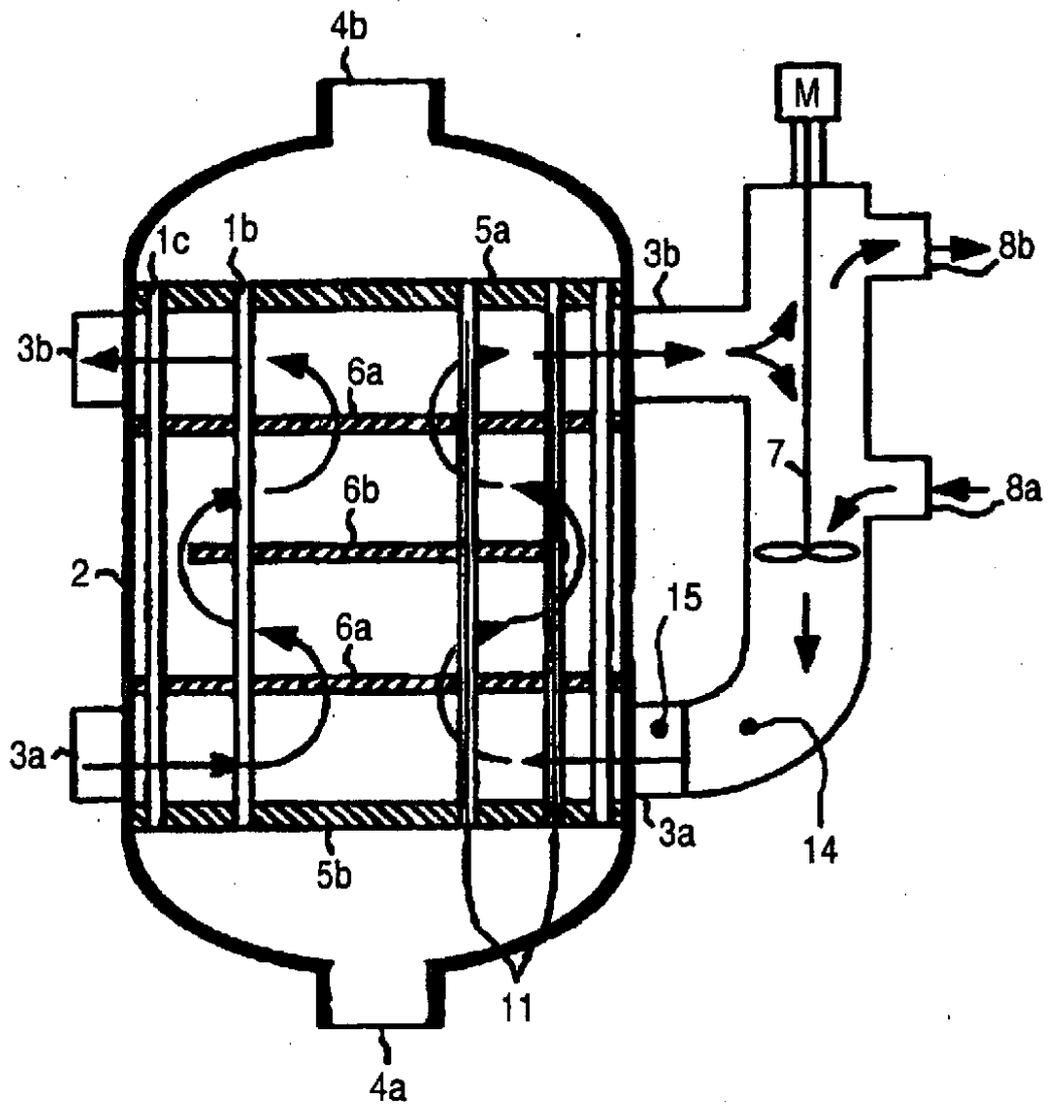
15 En un proceso para la producción de acroléina o ácido acrílico donde se lleva a cabo la reacción de oxidación catalítica en fase gas para la producción de una materia prima de acroleína o ácido acrílico con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multi-tubular equipado con una o más capa(s) de catalizador en una dirección del eje del tubo, el cambio de la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción se lleva a cabo por medio de un método especificado como se ha comentado anteriormente, para mejorar la velocidad de producción, de manera que ahora es posible llevar a cabo el cambio en la condición de temperatura de manera estable sin un aumento súbito de la temperatura y, como consecuencia de ello, es posible modificar la condición de producción para mejorar la velocidad de producción sin deterioro del catalizador y se puede continuar una producción altamente estable y eficaz.

20

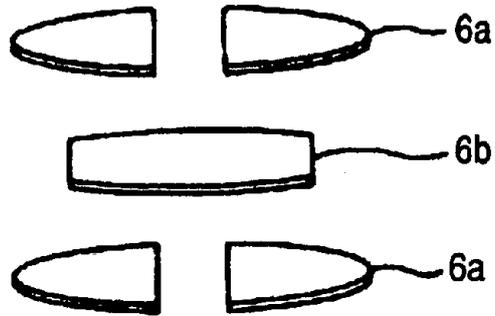
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para la producción de ácido acrílico o acroleína por medio de una reacción de oxidación catalítica en fase gas de propileno con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multi-tubular que tiene una estructura tal que existen tubos de reacción plurales equipados con una o más capa(s) de catalizador de tipo Mo-Bi en una dirección del eje del tubo y un medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción es capaz de fluir fuera de esos tubos de reacción; donde el proceso **está caracterizado por que** el cambio para elevar la temperatura de reacción de dicha reacción de oxidación catalítica en fase gas se lleva a cabo por medio de un cambio en la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción
- 10 junto con (1) el cambio en la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción que se lleva a cabo con el intervalo de 2 °C o menos por cada operación de cambio; y (2) una operación de cambio se lleva a cabo con un intervalo de tiempo de 10 minutos o más desde la otra operación de cambio que se lleva a cabo justo antes de la operación de cambio, en caso de que la operación de cambio se lleve a cabo de manera sucesiva a la otra operación de cambio.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la diferencia entre el valor máximo de la temperatura máxima de reacción de la capa de catalizador del tubo de reacción y la temperatura de entrada del medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción no es menor de 20 °C.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la actividad de cada capa de catalizador del tubo de reacción se ajusta por medio de mezcla de una sustancia inerte.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el número de capas de catalizador del tubo de reacción es de 1 a 10.
- 25 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el número de capas de catalizador del tubo de reacción es de 1 a 10.

FIG. 1



**FIG. 2**



**FIG. 3**

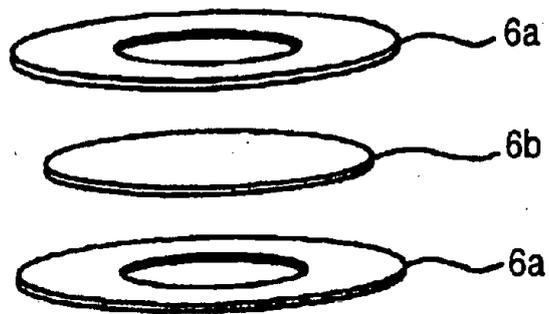
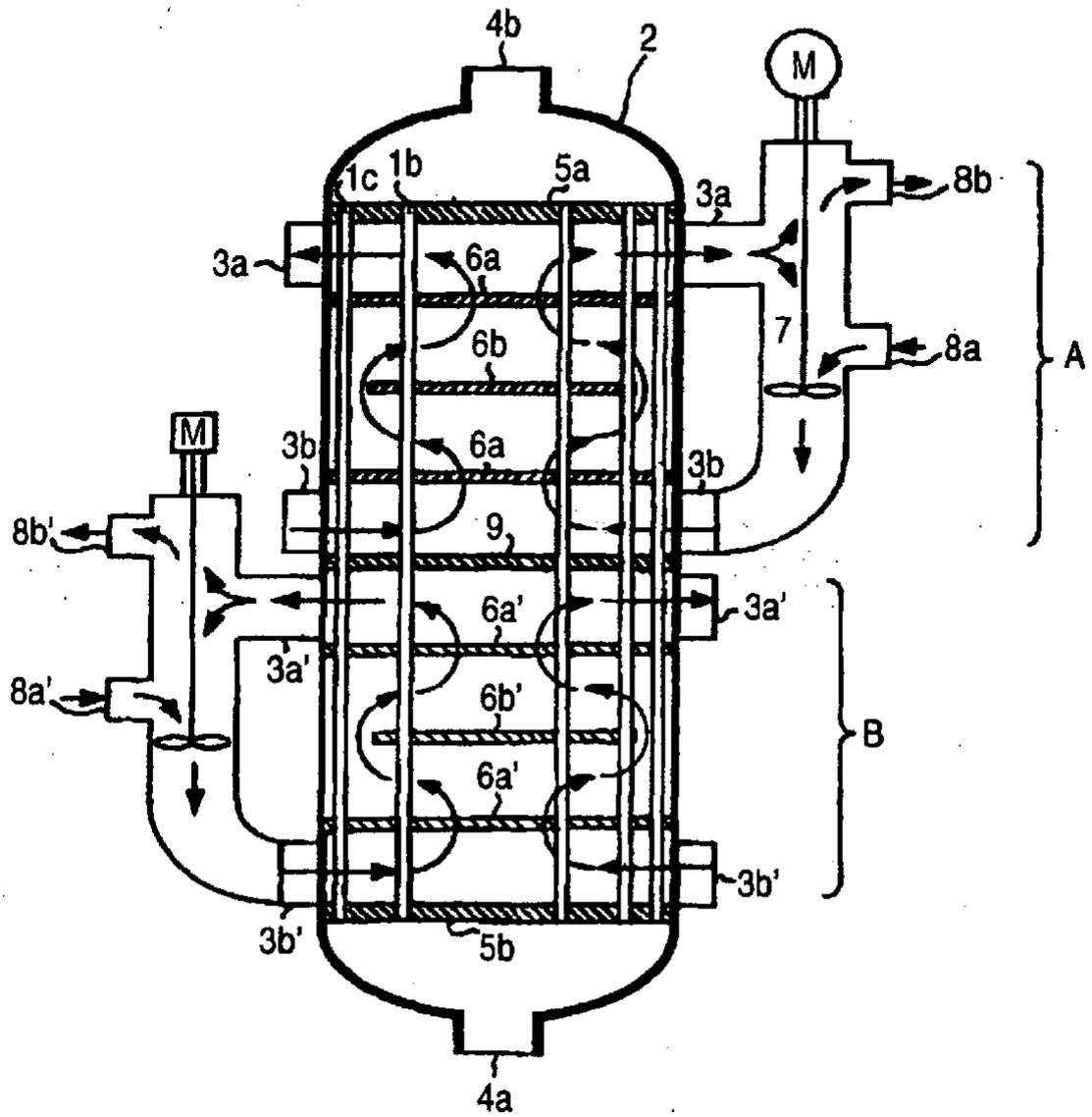


FIG. 4



*FIG. 5*

