

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 480 302**

51 Int. Cl.:

C07C 45/33	(2006.01)
C07C 45/35	(2006.01)
C07C 47/22	(2006.01)
C07C 51/215	(2006.01)
C07C 51/25	(2006.01)
C07C 57/04	(2006.01)
C07C 5/333	(2006.01)
C07C 11/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2001 E 05025498 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1642879**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de acroleína o ácido acrílico o su mezcla a partir de propano**

30 Prioridad:

14.06.2000 DE 10028582	20.06.2000 DE 10029338
07.07.2000 DE 10033121	18.07.2000 DE 10034825
20.09.2000 DE 10046672	17.10.2000 DE 10051419
17.04.2001 DE 10118814	23.04.2001 DE 10119933
03.05.2001 DE 10121592	07.05.2001 DE 10122027

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**MACHHAMMER, OTTO;
ADAMI, CHRISTOPH;
HECHLER, CLAUS y
ZEHNER, PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 480 302 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de acroleína o ácido acrílico o su mezcla a partir de propano

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

5 La acroleína y el ácido acrílico son productos químicos de base de importancia. De este modo el ácido acrílico es de uso, entre otros, como monómero para la producción de polimerizados, que se usan por ejemplo en la distribución dispersa en medio acuoso como aglutinante. En función de la finalidad de aplicación del polimerizado puede tener lugar antes de la polimerización aún una esterificación del ácido acrílico. La acroleína es un producto intermedio de importancia, por ejemplo, para la producción de glutardialdehído, metionina, ácido fólico y ácido acrílico.

10 Procedimientos conocidos para la preparación de acroleína y/o ácido acrílico parten de propano y/o propeno. De los documentos DE-A 33 13 573 y EP-A-0 117 146 se conoce un procedimiento para la transformación de propano en acroleína y/o ácido acrílico. A este respecto se describe un procedimiento de dos o bien de tres etapas, en el que en una primera etapa el propano se deshidrata dando propeno y en una segunda etapa el propeno se oxida dando acroleína. Es característica esencial que entre las dos etapas no se lleve a cabo separación alguna del propano de los
15 componentes secundarios formados en la deshidrogenación, como por ejemplo hidrógeno molecular. La oxidación se lleva a cabo en condiciones en las que no tiene lugar oxidación reseñable alguna del hidrógeno. En una tercera etapa se puede oxidar la acroleína dando ácido acrílico. Se prevé también la posibilidad de separar propano y propeno de la segunda o tercera etapa que no hayan reaccionado mediante absorción y devolverlos tras la liberación del agente de absorción de nuevo a la primera etapa (etapa de deshidrogenación).

20 La solicitud de patente japonesa JP-A 10-36311 da a conocer un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, como ácido acrílico, mediante oxidación catalítica en fase gas del propano en presencia de un catalizador de óxido de metal compuesto, en el que para la consecución de altos rendimientos en la mezcla de partida la relación de propano a oxígeno y dado el caso gas de dilución se mantiene en un intervalo definido, al igual que la conversión se mantiene en un valor determinado. El propano que no haya reaccionado se puede separar tras la
25 oxidación mediante un separador selectivo, que comprende unidades de adsorción por cambio de presión (*Pressure-Swing-Adsorption*), y a continuación se devuelve a la oxidación catalítica en fase gas.

El documento GB-1378-178 da a conocer un procedimiento en el que un hidrocarburo que no haya reaccionado en un proceso de oxidación se absorbe en un absorbente y el absorbente se extrae con un medio de arrastre. A este respecto se
30 añade al medio de arrastre el hidrocarburo que se va a obtener en una cantidad tal que la mezcla se encuentre fuera de los límites de inflamación.

El documento EP-A 0 731 077 da a conocer un procedimiento para la preparación de acroleína, ácido acrílico o su mezcla a partir de propano, en el que se deshidrogena en una primera etapa propano parcialmente dando propileno, la mezcla de gases producto obtenida a este respecto se usa tras separación de hidrógeno y vapor de agua para
35 abastecer un reactor de oxidación, de igual forma el propileno formado en la deshidrogenación se oxida parcialmente con oxígeno molecular en presencia de propano no deshidrogenado como gas de dilución inerte dando acroleína, ácido acrílico o su mezcla y el propano obtenido en la mezcla de gas de producto de la oxidación parcial se devuelve a continuación a la etapa de deshidrogenación A.

El documento GB 2 118 939 da a conocer la preparación de aldehídos no saturados, ácidos y sus ésteres del alcano correspondiente. A este respecto se deshidrogena el alcano dado el caso en presencia de vapor de agua por un
40 catalizador de deshidrogenación dando la olefina correspondiente, formándose una corriente de producto de olefina, hidrógeno, óxidos de carbono y alcano que no haya reaccionado. En una segunda etapa se mezcla la corriente de producto de la primera etapa con oxígeno y dado el caso vapor de agua y la mezcla se conduce a la formación del aldehído insaturado en condiciones adecuadas mediante un catalizador de oxidación. A este respecto se forma de nuevo una corriente de producto de aldehído insaturado, alcano que no haya reaccionado, olefina que no haya
45 reaccionado, oxígeno y óxidos de carbono a partir de la cual se obtiene el aldehído.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar un procedimiento para la preparación catalítica en fase gas de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propano y/o propeno, que fuera económico y se pudiera usar con el catalizador usado de la forma más prolongada posible sin purificación.

50 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante absorción de propano y/o propeno a partir de una mezcla de gases que contiene propano y/o propeno en un absorbente, separación del propano y/o propeno del absorbente y a continuación uso del propano y/o propeno para una oxidación dando acroleína y/o ácido acrílico.

Por tanto la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de acroleína y/o ácido acrílico a partir de

propano y/o propeno, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

(a) separación de propano y/o propeno de una mezcla de gases A que contiene propano y/o propeno mediante absorción en un absorbente,

(b) separación del propano y/o propeno del absorbente con obtención de un gas B que contiene propano y/o propeno y

5 (c) uso del gas B obtenido en la etapa (b) para una oxidación de propano y/o propeno para dar acroleína y/o ácido acrílico,

en el que entre la etapa (b) y (c) no se lleva a cabo ninguna deshidrogenación con catálisis heterogénea de propano sin aporte de oxígeno y

10 en en el que la separación del propano y/o propeno del absorbente según la etapa (b) se realiza mediante arrastre con un cambio de presión y/o temperatura y con vapor de agua, mezclas de oxígeno/nitrógeno o aire, y

en en el que en la etapa (a) la mezcla de gas se pone en contacto a una presión de 100 a 5000 kPa (de 1 a 50 bar) y a una temperatura de 0 a 100° C con el absorbente y en la etapa (b) se lleva a cabo el arrastre a una presión de 10 a 1000 kPa (de 0,1 a 10 bar) y a una temperatura de 0 a 200° C.

Resultan formas de realización preferidas de la invención de la siguiente descripción así como de las figuras.

15 Debido a que el propano y/o propeno se somete antes de la oxidación a una absorción, presentan por lo general restos de absorbente en el gas B. De forma sorprendente se ha encontrado ahora que sin embargo en la oxidación no se da problema alguno. De esto modo no se observó en el catalizador de oxidación reducción esencial alguna de la actividad y el catalizador de oxidación se pudo usar sin purificación en toda la duración de operación. Tampoco se observaron problemas por una oxidación conjunta dado el caso esperable de restos de absorbente en la etapa de oxidación. En casos en los que los restos del absorbente molestan, que no es el caso en general con uso de hidrocarburos con alto punto de ebullición, de forma particular parafinas, como absorbente, este se puede separar, por ejemplo mediante una desactivación con agua o absorción.

25 En el procedimiento según el documento DE-A 33 13 573 se retorna propano y propeno recuperado o bien separado a la deshidrogenación con catálisis heterogénea del propano. En la deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea se puede desactivar el catalizador, por ejemplo, mediante calcinación. Por tanto se regeneran frecuentemente tales catalizadores de deshidrogenación. Por tanto en la deshidrogenación de propano con la corriente de gas no se da problema alguno con el absorbente acompañante, ya que se puede quemar en la calcinación. Por el contrario no se regeneran frecuentemente los catalizadores usados en la oxidación para dar acroleína y/o ácido acrílico, debido al gasto en regeneración adicional que conduce a situaciones en las que el gas de uso contiene absorbente, más que en el caso de la deshidrogenación. El procedimiento de acuerdo con la invención ofrece la ventaja de que el catalizador de oxidación se puede usar durante tiempo prolongado sin regeneración.

30 Del procedimiento según el documento DE-A-33 13 573 se diferencia el procedimiento de acuerdo con la invención en que el propano y/o propeno separados con la absorción se conduce a una etapa de oxidación. Por otro lado en el procedimiento según el documento DE-A 33 13 573 no tiene lugar de acuerdo con la invención entre la separación del propano y/o propeno del absorbente y la oxidación para dar acroleína y/o ácido acrílico ninguna deshidrogenación con catálisis heterogénea de propano sin aporte de oxígeno.

En el marco de la presente invención el gas B puede tratarse también de una mezcla de gases.

40 En la etapa (a) se pueden usar mezclas de gases A con cantidades discretionales de propano y/o propeno. Preferiblemente la mezcla de gases A contiene propano y propeno en relación molar de 0:100 a 100:0, de forma particular de 10:90 a 90:10, frecuentemente de 80:20 a 40:60.

45 Preferiblemente la mezcla de gases A contiene al menos otro componente distinto de propano y/o propeno, que no se somete a limitaciones especiales. Por lo general los componentes adicionales dependen de donde procede la mezcla de gas. De forma particular se trata a este respecto de al menos un componente seleccionado de nitrógeno, hidrógeno, óxidos de carbono como monóxido de carbono o dióxido de carbono, además procedente de una deshidrogenación de componentes secundarios que se derivan de propano, componentes secundarios que se derivan de una oxidación en fase gas de propeno dando acroleína y/o ácido acrílico o de componentes secundarios que se derivan de una oxidación de propano a acroleína y/o ácido acrílico. Frecuentemente se presenta como componente adicional al menos hidrogeno, nitrógeno, óxido de carbono o una mezcla de estos.

50 Como absorbentes en la etapa (a) son adecuados fundamentalmente todos los absorbentes que se encuentran en situación de absorber propano y/o propeno. El absorbente se trata preferiblemente de un disolvente orgánico que es

preferiblemente hidrófobo y/o de alto punto de ebullición. De forma ventajosa este disolvente presenta un punto de ebullición (a una presión normal de 1 atm) de al menos 120° C, preferiblemente de al menos 180° C, preferiblemente de 200 a 350° C, de forma particular de 250 a 300° C, más preferiblemente de 260 a 290° C. Normalmente el punto de inflamación se encuentra (a una presión normal de 1 atm) por encima de 110° C. En general son adecuados como absorbentes disolventes orgánicos relativamente no polares como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, que no contienen preferiblemente grupos polares de efecto externo, pero también hidrocarburos aromáticos. En general es deseable que el absorbente tenga un punto de ebullición lo más alto posible con al mismo tiempo la mayor solubilidad posible para propano y/o propeno. A modo de ejemplo como absorbentes son de citar hidrocarburos alifáticos, por ejemplo alcanos o alquenos C₈₋₂₀, o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo fracciones medias de petróleo de la destilación de parafinas o éteres con grupos de bloqueo en el átomo de O, o mezclas de los mismos, pudiendo añadirse a estos un disolvente polar como, por ejemplo, el ftalato de 1,2-dimetilo dado a conocer en el documento DE-A 43 08 087. Adicionalmente son adecuados ésteres de ácido benzoico y ácido ftálico con alcanos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono de cadena lineal, como éster n-butílico de ácido benzoico, éster metílico de ácido benzoico, éster etílico de ácido benzoico, éster metílico de ácido ftálico, éster dietílico de ácido ftálico, así como los denominados aceites portadores de calor, como difenilo, difeniléter y mezclas de difenilo y difeniléter o sus derivados de cloro y triarilalquenos, por ejemplo, 4-metil-4'-bencil-difenilmetano y sus isómeros 2-metil-2'-bencil-difenil-metano, 2-metil-4'-bencildifenilmetano y 4-metil-2'-bencil-difenilmetano y mezclas de tales isómeros. Un absorbente adecuado es una mezcla de disolventes de difenilo y difeniléter, preferiblemente en la composición azeotrópica, de forma particular aproximadamente de 25% en peso de difenilo (bifenilo) y aproximadamente 75% en peso de difeniléter, por ejemplo el difilo que se puede adquirir en el mercado. Frecuentemente esta mezcla de disolventes contiene añadido un disolvente como ftalato de dimetilo en una cantidad de 0,1 a 25% en peso, referido a todo el disolvente. Absorbentes especialmente adecuados son también octanos, nonanos, decanos, undecanos, dodecanos, tridecanos, tetradecanos, pentadecanos, hexadecanos, heptadecanos y octadecanos pudiendo demostrarse como particularmente adecuados tetradecanos.

Es favorable que el absorbente usado cumpla por una parte el punto de ebullición citado, pero por otro lado al mismo tiempo no presente un peso molecular demasiado elevado. De forma ventajosa el peso molecular del absorbente asciende a ≤ 300 g/mol. Son adecuados también los aceites de parafina descritos en el documento DE-A 33 13 573 con 8 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de productos comerciales adecuados son los productos comercializados por la compañía Haltermann como Halpasoles i, como Halpasol 250/340 i y Halpasol 250/275 i, así como aceites colorantes de impresión con las designaciones PKWF y Printosol.

La realización de la absorción no sufre limitaciones especiales. Se pueden usar todos los procedimientos habituales para el especialista en la técnica. De acuerdo con la invención se pone en contacto la mezcla de gas a una presión de 100 a 5000 kPa (de 1 a 50 bar), preferiblemente de 200 a 2000 kPa (de 2 a 20 bar), más preferiblemente de 500 a 1000 kPa (de 5 a 10 bar), y a una temperatura de 0 a 100° C, de forma particular de 30 a 50° C, con el absorbente. La absorción puede llevarse a cabo tanto en columnas como también en aparatos de desactivación. A este respecto se puede operar en corriente paralela o en contracorriente. Columnas de absorción adecuadas son, por ejemplo, columnas de platos (con platos de campanas y/o perforados), columnas con rellenos estructurados (por ejemplo, rellenos de chapas con una superficie específica de 100 a 500 m²/m³, por ejemplo Mellapak® 250Y) y columnas de cuerpos llenadores (por ejemplo, rellenas con cuerpos llenadores Raschig). Se pueden usar también torres de contacto y pulverización, absorbedores de bloque de grafito, absorbedores de superficie como absorbedores de capa gruesa y de capa fina así como lavadores de platos, lavadores de flujo cruzado y lavadores rotativos. Además puede ser favorable dejar que tenga lugar la absorción en una columna de burbujas con y sin componentes interiores.

La separación del propano y/o propeno del absorbente se realiza por arrastre.

La separación del propano y/o propeno del absorbente en la etapa (b) se realiza mediante arrastre o bien desorción con vapor de agua, mezclas de oxígeno-nitrógeno o aire. El arrastre se lleva a cabo a este respecto de forma habitual con un cambio de presión y/o de temperatura a una presión de 10 a 1000 kPa (0,1 a 10 bar), de forma particular de 100 a 500 kPa (1 a 5 bar), más preferiblemente de 100 a 200 kPa (1 a 2 bar), y a una temperatura de 0 a 200° C, de forma particular de 20 a 100° C, más preferiblemente de 30 a 50° C. Un gas adecuado para el arrastre es, por ejemplo, vapor de agua, son preferidas sin embargo de forma particular mezclas de oxígeno/nitrógeno, por ejemplo aire. Con el uso de aire o bien de mezclas de oxígeno/nitrógeno, en las que el contenido de oxígeno se encuentra por encima de 10% en volumen, puede ser adecuado añadir, antes o después del proceso de arrastre, un gas que reduzca el intervalo de explosión. Son especialmente adecuados para ello gases con una capacidad térmica específica > 29 J/mol·K a 20° C como, por ejemplo, metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, benceno, metanol, etanol así como amoniaco, dióxido de carbono y agua. Son especialmente adecuados para la arrastre también columnas de burbujas con y sin componentes internos.

En casos en los que la mezcla de gases A contenga agua, se combina de forma ventajosa la absorción con una condensación de agua (la denominada desactivación con agua). Es igualmente ventajoso conectar posteriormente a la

etapa de desorción una desactivación con agua, para minimizar las pérdidas en absorbente.

Frecuentemente se lleva a cabo la etapa (c) directamente tras la etapa (b), lo que significa, sin etapas de proceso entre ellas o etapas intermedias. Se puede separar sin embargo también tras la etapa (b) y antes de la etapa (c) más absorbente, por ejemplo, mediante una desactivación con agua.

5 La oxidación llevada a cabo en la etapa (c) de propeno y/o propano para dar acroleína y/o ácido acrílico se puede llevar a cabo según todos los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica, sin limitación alguna. En la etapa (c) puede llevarse a cabo una oxidación en una o dos etapas de propeno en acroleína y/o ácido acrílico o una oxidación de propano en acroleína y/o ácido acrílico o ambas, esto significa una oxidación simultánea de propano y propeno para dar acroleína y/o ácido acrílico. La oxidación se lleva a cabo normalmente como oxidación en fase gas con catálisis heterogénea con oxígeno molecular dando una mezcla de gas producto que contiene acroleína y/o ácido acrílico. Si es necesario se lleva el propano y/o propeno alimentados a la oxidación antes por intercambio de calor indirecto a la temperatura de reacción requerida para la reacción de oxidación.

En una forma de realización preferida se lleva a cabo la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención como una oxidación de propeno a acroleína y/o ácido acrílico.

15 Principalmente la oxidación en fase gas con catálisis heterogénea de propeno a ácido acrílico con oxígeno molecular transcurre en dos etapas consecutivas a lo largo de las coordenadas de reacción, de ellas la primera conduce a acroleína y la segunda de acroleína a ácido acrílico. Este transcurso de la reacción en dos etapas consecutivas temporalmente abre de una forma conocida la posibilidad de ejecutar la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención en dos zonas de oxidación dispuestas una tras otra, pudiendo ajustarse en cualquiera de las dos zonas de oxidación el catalizador oxidico que se usa de forma más optimizada. De esto modo se prefiere para la primera zona de oxidación (propeno → acroleína) por lo general un catalizador basado en óxidos multimetálicos que contienen la combinación de elementos Mo-Bi-Fe, mientras que para la segunda zona de oxidación (acroleína → ácido acrílico) normalmente catalizadores basados en óxidos multimetálicos que contienen la combinación de elementos Mo-V. Catalizadores de óxidos multimetálicos correspondientes para las dos zonas de oxidación están descritos reiteradamente y son completamente conocidos por el especialista en la técnica. A modo de ejemplo el documento EP-A-0 253 409 remite a la página 5 de la correspondiente patente de Estados Unidos correspondientes. Dan a conocer catalizadores adecuados para las dos zonas de oxidación también los documentos DE-A 44 31 957 y DE-A 44 31 949. Esto es particularmente válido para aquellos de fórmula I en las dos etapas citadas previamente. Por lo general se transfiere la mezcla de productos desde la primera zona de oxidación sin tratamiento intermedio a la segunda zona de oxidación.

La forma de realización más sencilla de las dos zonas de oxidación la constituye por tanto un reactor de haz de tubos, dentro del cual la carga de catalizador cambia correspondientemente a lo largo de los distintos tubos de contacto con finalización de la primera etapa de reacción (tales oxidaciones se citan, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 911 313, EP-A-0 979 813, EP-A-0 990 636 y DE-A 28 30 765). Dado el caso se interrumpe a este respecto la carga de los tubos de contacto con catalizador con una carga inerte.

Preferiblemente se realizan las dos zonas de oxidación sin embargo en forma de dos sistemas de haz de tubos conectados uno tras otro. Estos pueden encontrarse en un reactor, donde el paso de un haz de tubos a otro haz de tubos es por una carga de material inerte no ubicada (convenientemente de forma que se pueda mover) en el tubo de contacto. Mientras que los tubos de contacto son bañados por lo general por un vehículo térmico, este no alcanza una carga inerte ubicada como se describe previamente. Es ventajoso por tanto ubicar los dos haces de tubos de contacto en reactores separados espacialmente entre sí. Por lo general se encuentra a este respecto entre los dos reactores de haces de tubos un refrigerante intermedio para minimizar una post-combustión de acroleína que dado el caso se produzca en la mezcla de gases producto que abandona la primera zona de oxidación. En lugar de reactores de haces de tubos se pueden usar también reactores de intercambiadores de calor de placas con enfriamiento por sal y/o ebullición como, por ejemplo, los descritos en el documento DE-A 199 29 487 y el documento DE-A- 199 52 964.

La temperatura de reacción en la primera zona de oxidación se encuentra por lo general en 300 a 450° C, preferiblemente en 320 a 390° C. La temperatura de reacción en la segunda zona de oxidación se encuentra por lo general en 200 a 300° C, frecuentemente en 220 a 290° C. La presión de reacción es en ambas zonas de oxidación normalmente de 0,5 a 5, ventajosamente de 1 a 3 atm. La carga de gas (NI/l.h) de los catalizadores de oxidación con gas de reacción es en ambas zonas de oxidación frecuentemente de 1500 a 2500 h⁻¹ o bien hasta 4000 h⁻¹. La carga de propeno (NI/l.h) es frecuentemente de 50 a 300 h⁻¹, de forma particular de 100 a 200 h⁻¹.

Básicamente se pueden configurar las dos zonas de oxidación como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 198 37 517, DE-A 199 10 506, DE-A 199 10 508 así como en el documento DE-A 198 37 519. Normalmente se ajusta la climatización externa en las dos zonas de oxidación, dado el caso en sistemas de reactor de varias zonas,

de una forma conocida a la composición de mezcla de gas de reacción especial así como a la carga de catalizador.

De acuerdo con la invención es ventajoso que en el procedimiento de acuerdo con la invención el propano que acompaña al propeno en el marco de una oxidación de propeno catalizada heterogéneamente funcione como gas de dilución inerte ventajoso.

5 El oxígeno molecular necesario en su totalidad para la oxidación se puede añadir de antemano al gas B en su cantidad total. Pero se puede complementar también tras la primera zona de reacción con oxígeno.

Preferiblemente se ajusta en la primera zona de reacción una relación molar de propeno:oxígeno molecular de 1:1 a 3, frecuentemente 1:1,5 a 2. En la segunda zona de oxidación se ajusta preferiblemente una relación molar de acroleína:oxígeno molecular de 1:0,5 a 2.

10 En ambas zonas de oxidación un exceso de oxígeno molecular actúa por lo general de forma ventajosa sobre la cinética de la oxidación en fase gas. Debido a que la oxidación en fase gas con catálisis heterogénea del propeno en ácido acrílico se somete a control cinético, se puede disponer principalmente por ejemplo también en la primera zona de oxidación el propeno frente al oxígeno molecular en exceso molar. En este caso al propeno en exceso se le atribuye fácticamente un papel de un gas de dilución.

15 Básicamente la oxidación en fase gas con catálisis heterogénea de propeno en ácido acrílico es también realizable en una única zona de oxidación. En este caso se realizan ambas etapas de reacción en un reactor de oxidación, que está cargado con un catalizador, que permite catalizar la transformación de ambas etapas de reacción. A este respecto también la carga de catalizador dentro de la zona de oxidación puede cambiar de forma continua o abruptamente a lo largo de las coordenadas de reacción. Se puede separar también en una forma de realización de la etapa (c) en configuración de dos zonas de oxidación conectadas sucesivamente óxido de carbono y vapor de agua generados como productos secundarios en la primera zona de oxidación, contenidos en de la mezcla de gas producto que abandona la primera zona de oxidación. Preferiblemente se selecciona una forma de proceder que no requiere una separación de este tipo.

20 Como fuentes para el oxígeno molecular necesario en la etapa de oxidación (c) se tiene en cuenta tanto oxígeno molecular puro como con gas inerte, como dióxido de carbono, monóxido de carbono, gases nobles, nitrógeno y/o hidrocarburos saturados de oxígeno molecular diluido.

25 De forma conveniente se usa al menos para la cubrir una necesidad parcial en oxígeno molecular aire como fuente de oxígeno. De forma ventajosa se usa el gas B alimentado a la etapa de oxidación (c) del procedimiento de acuerdo con la invención esencialmente compuesto solo de propano y propeno y como fuente de oxígeno molecular para la oxidación exclusivamente aire. En caso que se requiera se puede provocar por dosificación de aire frío también de modo directo un enfriamiento del gas B alimentado a la etapa (c).

30 Si la acroleína es el producto final, ya no se aplica de forma conveniente en la etapa (c) la segunda zona de oxidación.

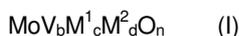
35 La oxidación de propeno para dar acroleína y/o ácido acrílico en la etapa (c) se puede llevar a cabo también como se describe en los documentos EP-A-0 117 146, US-A-5 198 578, US-A-5 183 936 o de forma análoga a los documentos DE-A 33 13 573, CA-A-1 217 502, US-A-3 161 670, US-A-4 532 365 y WO 97/36849. Procedimientos adecuados se describen también en los documentos EPA-0 293 224, EP-A-0 253 409, DE-A 44 31 957, DE 195 08 532 o DE-A 41 32 263, en donde se prefieren de forma particular los procedimientos que operan con gases de dilución en la oxidación.

La oxidación de acroleína para dar ácido acrílico se puede llevar a cabo como se describe en el documento WO 00/39065 mediante un reactor de lecho fluidizado.

40 La oxidación de propeno para dar acroleína y/o ácido acrílico se puede llevar a cabo también con los reactores de intercambio de calor de placas descritos en el documento DE-A 199 52 964.

45 En una configuración preferida adicional se lleva a cabo la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención como una oxidación de propano a acroleína y/o ácido acrílico. En esta oxidación se hace reaccionar propano con un catalizador adecuado en una o en varias etapas dando acroleína y/o ácido acrílico. Para tal fin son adecuados todos los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. Un procedimiento adecuado se describe, por ejemplo, en el documento JP-A 10 36 311.

Para la oxidación en fase gas catalizada heterogénea de propano para dar acroleína y/o ácido acrílico son catalizadores adecuados masas de óxido multimetálico de fórmula general (I)



con

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

$M^2 =$ al menos uno de los elementos del grupo que comprende Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si e In,

5 $b = 0,01$ a $1,$

$c = > 0$ a $1,$ preferiblemente $0,01$ a 1 y

$d = > 0$ a $1,$ preferiblemente de $0,01$ a $1,$ y

$n =$ un número que se determina con la valencia y frecuencia de los elementos en (I) distintos de oxígeno.

10 Se conocen masas de óxido multimetálico que presentan una de las estequiometrías correspondientes a la fórmula general (I), véase por ejemplo los documentos EP-A-0 608 838, EP-A-0 529 853, JP-A 7-232 071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, Rimini (Italia), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A-0 767 164, Catalysis Today 49 (1999), páginas 141-153, EP-A-0 962 253, Applied Catalysis A: General 194 a 195 (2000), páginas 479 a 485, JP-A 11/169716, EP-A-0 895 809, DE-A 198 35 247, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, 15 JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693 y JP-A 11-263745

Son especialmente adecuados los óxidos multimetálicos (I), (II) y (III) descritos a continuación.

20 En las sustancias de óxido multimetálico (I) de fórmula (I) es $M^1 = \text{Te y/o Sb,}$ $M^2 =$ al menos uno de los elementos del grupo que comprende Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B y Ce; $b = 0,01$ a $1;$ $c = 0,01$ a $1;$ $d = 0,01$ a $1;$ y $n =$ un número que se determina con la valencia y frecuencia de elementos en (I) distintos de oxígeno.

25 Preferiblemente la preparación de una sustancia de óxido multimetálico (I) se realiza sometiendo una mezcla de fuentes de los constituyentes elementales de la sustancia de óxido multimetálico (I) a un tratamiento hidrotérmico, separándose a este respecto sólido nuevo formado y transformándose mediante tratamiento térmico en un óxido activo. Se refiere en el óxido multimetálico (I) $M^1 = \text{Te,}$ $M^2 = \text{Nb,}$ $b = 0,1-0,6;$ $c = 0,05-0,4;$ y $d = 0,0-0,6.$ Preferiblemente se realiza el tratamiento térmico a una temperatura de 350 a 700°C, en donde particularmente el tratamiento térmico se realiza en primer lugar a una temperatura de 150 a 400°C en atmósfera que contiene oxígeno y a continuación a una temperatura de 350 a 700°C en atmósfera de gas inerte. Estequiometrías adecuadas para las sustancias de óxido metálico (I) son aquellas que se dan a conocer en los documentos EP-A-0 608 838, WO 00/29106, JP-A 11/169716 y EP-A-0 962 253.

30 La preparación hidrotérmica de precursores de sustancia activa de óxido multimetálico es conocida por el especialista en la técnica (véase, por ejemplo, Applied Catalysis A: 194 a 195 (2000) 479-485, Kinetics and Catalysis, vol. 40, nº 3, 1999, páginas 401 a 404, Chem. Commun., 1999, 517 a 518, JP-A 6/227819 y JP-A 2000/26123).

35 De forma especial se entiende aquí con el tratamiento térmico de una mezcla, preferiblemente íntima, mezcla de fuentes de constituyentes elementales de sustancia de óxido multimetálico (I) deseado en un recipiente a sobrepresión (autoclave) en presencia de vapor de agua que presenta presión sobreatmosférica, normalmente a temperaturas en el intervalo de $> 100^\circ \text{C}$ a 600°C. El intervalo de presión se extiende a este respecto de forma típica hasta 500 atm, preferiblemente hasta 250 atm. Se pueden aplicar también temperaturas por encima de 600°C y presiones de vapor de agua por encima de 500 atm, lo que es sin embargo poco habitual en aplicación industrial. Con especial ventaja se realiza el tratamiento hidrotérmico en condiciones bajo las cuales coexisten 40 vapor de agua y agua líquida. Esto es posible en el intervalo de temperatura de $> 100^\circ \text{C}$ a $374,15^\circ \text{C}$ (temperatura crítica del agua) con aplicación de presiones correspondientes. Las cantidades de agua se miden a este respecto de forma conveniente de modo que la fase líquida asimila la cantidad total de compuestos de partida en suspensión y/o solución.

45 Pero también es posible una forma de proceder en la que la mezcla íntima de los compuestos de partida absorba completamente la cantidad de agua líquida que se encuentra en equilibrio con el vapor de agua.

50 De forma ventajosa se realiza el tratamiento hidrotérmico a temperaturas de > 100 a 300°C, preferiblemente a temperaturas de 150 a 250°C (por ejemplo de 160 a $180^\circ \text{C}).$ Referido a la suma de agua y fuentes de constituyentes elementales de la sustancia de óxido multimetálico (I) deseada la parte en peso de este último alcanza en el autoclave por lo general al menos 1% en peso. Normalmente la parte en peso citada previamente no se encuentra por encima de 90% en peso. Son típicas porciones en peso de 3 a $60,$ o bien de 5 a 30% en peso,

frecuentemente de 5 a 15% en peso.

5 Durante el tratamiento hidrotérmico puede tanto agitarse como también no agitarse. Para la variante de preparación hidrotérmica se tienen en cuenta como compuestos de partida (fuentes) de forma particular todos aquellos que pueden formar con calentamiento a sobrepresión con agua óxidos y/o hidróxidos. Se pueden usar conjuntamente o usarse exclusivamente como compuestos de partida para la preparación hidrotérmica también óxidos y/o hidróxidos de constituyentes elementales. Por lo general se usan las fuentes en forma de partícula fina.

Como fuentes para los constituyentes elementales se tienen en cuenta aquellas que pueden formar con calentamiento (dado el caso en aire) óxidos y/o hidróxidos. Se pueden usar conjuntamente o usarse exclusivamente compuestos de partida como tales también como óxidos y/o hidróxidos de constituyentes elementales.

10 Fuentes adecuadas para el elemento Mo son, por ejemplo, óxidos de molibdeno como trióxido de molibdeno, molibdatos como heptamolibdato de amonio tetrahidratado y halogenuros de molibdeno como cloruro de molibdeno.

15 Son adecuados con compuestos de partida que se van a usar para el elemento V, por ejemplo, acetilacetato de vanadilo, vanadatos como metavanadato de amonio, óxidos de vanadio como pentóxido de vanadio (V_2O_5), halogenuros de vanadio como tetracloruro de vanadio (VCl_4) y oxihalogenuros de vanadio como $VOCl_3$. Normalmente se usan conjuntamente como compuestos de partida de vanadio aquellos que contienen el vanadio en el estado de oxidación +4.

Como fuentes para el elemento telurio son adecuados óxidos de telurio como dióxido de telurio, telurio metálico, halogenuros de telurio como $TeCl_2$, pero también ácidos telurícos como ácido ortotelúrico H_6TeO_6 .

20 Compuestos de partida de antimonio ventajosos son halogenuros de antimonio como $SbCl_3$, óxidos de antimonio como trióxido de antimonio (Sb_2O_3), ácidos de antimonio como $HSb(OH)_6$, pero también sales de óxido de antimonio, como óxido-sulfato de antimonio (SbO_2SO_4).

25 Fuentes de niobio adecuadas son, por ejemplo, óxidos de niobio como pentóxido de niobio (Nb_2O_5), halogenuros de óxido de niobio como $NbOCl_3$, halogenuros de niobio como $NbCl_5$, pero también compuestos complejos de niobio y ácidos carboxílicos y/o ácidos dicarboxílicos orgánicos como, por ejemplo, oxalatos y alcoholatos. Como fuente de niobio se tienen en cuenta también las soluciones que contienen Nb usadas en el documento EP-A-0 895 809.

En lo que se refiere a todos los demás elementos M^2 se tienen en cuenta como compuestos de partida adecuados sobre todos sus halogenuros, nitratos, formiatos, oxalatos, acetatos, carbonatos y/o hidróxidos. Compuestos de partida adecuados son también sus compuestos oxo como, por ejemplo, wolframatos o bien los ácidos derivados de estos. Frecuentemente se usan como compuestos de partida también sales de amonio.

30 Además se tiene en cuenta como compuestos de partida también polianiones de tipo Anderson, como se describen en Polyhedron vol. 6, nº 2, páginas 213-218, 1987 y se usan por ejemplo en Applied Catalysis A: General 194-195 (2000) 479-485 para la preparación de óxidos multimetálicos (I) adecuados o bien se dan a conocer en la bibliografía ahí citada. Una fuente bibliográfica adicional adecuada para polianiones de tipo Anderson lo constituye Kinetics and Catalysis, vol. 40, nº 1999, páginas 401 a 404.

35 Otros polianiones adecuados como compuestos de partida son, por ejemplo, aquellos del tipo Dawson o Keggin. Preferiblemente se usan aquellos compuestos de partida que se transforman en sus óxidos ya sea en presencia o en ausencia de oxígeno, dado el caso con liberación de compuestos en forma de gas.

40 El tratamiento hidrotérmico propiamente conlleva por lo general una duración temporal de algunas horas hasta algunos días. De forma típica se trata de un periodo de tiempo de 48 h. Es conveniente en aplicación industrial recubrir internamente con teflón el autoclave que se usa para el tratamiento hidrotérmico. Previamente al tratamiento hidrotérmico se puede practicar el vacío en el autoclave, dado el caso incluyendo la mezcla acuosa contenida. A continuación se puede rellenar antes del aumento de temperatura con gas inerte (N_2 ; gases nobles). Ambas medidas se pueden omitir. La mezcla acuosa se puede lavar para la inertización previamente a un tratamiento hidrotérmico adicionalmente con gas inerte. Los gases inertes citados previamente se pueden usar también convenientemente en aplicación industrial, ya antes del tratamiento hidrotérmico, en autoclaves a presión sobreatmosférica.

50 El tratamiento requerido del sólido separado en el transcurso del tratamiento hidrotérmico recién formado y tras finalización del tratamiento hidrotérmico (tras finalización del tratamiento hidrotérmico el autoclave se puede enfriar bruscamente hasta temperatura ambiente o lentamente, lo que significa durante un periodo de tiempo prolongado, por ejemplo dejándolo llegar por sí solo hasta temperatura ambiente) se lleva a cabo de forma conveniente a una temperatura de 350 a 700° C, frecuentemente a una temperatura de 400 a 650° C, o bien de 400 a 600° C. Este puede realizarse en atmósfera oxidante, reductora así como también inerte. Como atmósfera oxidante se tiene en cuenta, por

ejemplo, aire, aire enriquecido con oxígeno molecular o aire empobrecido en oxígeno. Preferiblemente se lleva a cabo el tratamiento térmico en atmósfera inerte, lo que significa por ejemplo en nitrógeno molecular y/o gas noble. De forma conveniente se puede realizar el tratamiento térmico también a vacío.

5 Si se realiza el tratamiento térmico en atmósfera en forma de gas, esta puede estar tanto en reposo como también fluyendo.

En total el tratamiento térmico puede llevar hasta 24 h o más.

10 Preferiblemente se realiza el tratamiento térmico en primer lugar en atmósfera oxidante (que contiene oxígeno) (por ejemplo en aire) a una temperatura de 150 a 400° C o bien de 250 a 350° C. A continuación se prosigue el tratamiento térmico normalmente en gas inerte a temperaturas de 350 a 700° C o bien de 400 a 650° C o de 400 a 600° C. El tratamiento térmico del precursor de catalizador producido hidrotérmicamente puede realizarse también conformando la masa del precursor de catalizador en comprimidos en primer lugar, luego se trata térmicamente y a continuación se granula.

Habitualmente en aplicación industrial se granula en el marco del tratamiento hidrotérmico el sólido obtenido para el tratamiento térmico subsiguiente.

15 Si se usan para la preparación de las sustancias de óxido multimetálico (I) los mismos compuestos de partida que para una preparación convencional de óxidos multimetálicos (I) y se lleva a cabo el tratamiento térmico de la mezcla seca íntima generada de forma convencional de igual forma, como el tratamiento del sólido obtenido hidrotérmicamente, las sustancias de óxido multimetálico (I) presentan en relación a la oxidación en fase gas con catálisis heterogénea de propano en ácido acrílico en las mismas condiciones por lo general una mayor selectividad de formación de ácido acrílico así como una mayor actividad.

Las sustancias de óxido multimetálico (I) se pueden usar como tales (por ejemplo, trituradas en polvo o en gránulos) o también conformadas en cuerpos de moldeo. A este respecto el lecho de catalizador puede ser tanto un lecho sólido, un lecho móvil o un lecho fluidizado.

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

Las sustancias de óxido multimetálico (I) se pueden usar también en materiales de partícula fina, por ejemplo, coloidales como dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de niobio de forma diluida.

30 La relación de masas de dilución puede ascender a este respecto a 9 (diluyente): 1 (masa activa). Esto significa que las relaciones de masa de dilución posibles son también 6 (diluyente):1 (sustancia activa) y 3 (diluyente) : 1 (sustancia activa). La incorporación de los diluyentes puede realizarse antes y/o tras la calcinación. Por lo general la incorporación del diluyente se realiza antes del tratamiento hidrotérmico. Si se realiza la incorporación antes de la calcinación se debe seleccionar el diluyente de modo que se mantenga esencialmente como tal en la calcinación. Esto mismo es válido en lo referente al tratamiento hidrotérmico con una incorporación antes de la realización de los mismos. Esto se da por ejemplo en el caso de óxidos calcinados correspondientemente a altas temperaturas.

Adicionalmente para la oxidación de propano son catalizadores adecuados sustancias de óxido multimetálico (II) que presentan la fórmula (I) anteriormente indicada y en las que el difractograma de rayos X presenta reflexiones de difracción h, i y k cuyos picos se encuentran en los ángulos de difracción (2θ) de $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) y $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k), en donde

40 - la reflexión de difracción h dentro del difractograma de rayos X es el de intensidad más fuerte así como presenta una semianchura de $0,5^\circ$ como máximo,

- la intensidad P_i de la reflexión de difracción i y la intensidad P_k de la reflexión de difracción k cumple la ecuación $0,65 \leq R \leq 0,85$, en la que R es la relación de intensidad definida con la fórmula

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

45 - la semianchura de la reflexión de difracción i y de la reflexión de difracción k es respectivamente $\leq 1^\circ$.

Preferiblemente es válido que $0,67 \leq R \leq 0,75$ y con muy especial preferencia $R = 0,70$ a $0,75$ o bien $R = 0,72$.

Se prefiere el uso de sustancias de óxido multimetálico (II) con $M^1 = Te$. Además son favorables aquellas sustancias

de óxido multimetálico (II) en las que $M^2 = Nb, Ta, W$ y/o titanio. Preferiblemente $M^2 = Nb$.

El coeficiente estequiométrico b de las sustancias de óxido multimetálico (II) es de forma ventajosa de 0,1 a 0,6. De forma correspondiente el intervalo preferido para los coeficientes estequiométricos c discurre de 0,01 a 1 o bien de 0,05 a 0,4 y son valores favorables para d de 0,01 a 1 o bien de 0,1 a 0,6. Son sustancias de óxido multimetálico (II) especialmente favorables aquellas en las que los coeficientes estequiométricos b, c y d se encuentran simultáneamente en los intervalos preferidos citados previamente. Otras estequiometrías adecuadas para las sustancias de óxido multimetálico (II) son aquellas que se dan a conocer en los documentos del estado de la técnica citada previamente, de forma particular aquellas que se dan a conocer en el documento JP-A 7-53448.

Un procedimiento enfocado a la preparación de sustancias de óxido multimetálico (II) lo da a conocer, por ejemplo, el documento JP-A 11-43314, en el que las sustancias de óxido multimetálico (II) relevantes se recomiendan como catalizadores para deshidrogenación de óxidos con catálisis heterogénea de etano a eteno.

Después se genera de forma conocida, dada a conocer en los documentos citados del estado de la técnica, en primer lugar una sustancia de óxido multimetálico de fórmula (I), que es una mezcla de fase i y otras fases (por ejemplo, la fase k). En esta mezcla se puede aumentar ahora por ejemplo la proporción de fase i apartando bajo el microscopio, las otras fases, por ejemplo, la fase k , o lavando las sustancias de óxido multimetálico con líquidos adecuados. Como tales líquidos se tienen en cuenta, por ejemplo, soluciones acuosas de ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico y ácido tartárico), ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido nítrico), alcoholes y soluciones de peróxido de hidrógeno. Adicionalmente da a conocer también el documento JP-A 7-232071 un procedimiento para la preparación de sustancias de óxido multimetálico (II).

Se pueden obtener sustancias de óxido multimetálico (II) mediante la forma de preparación según el documento DE-A 198 35 247. Después se genera de fuentes adecuadas de sus constituyentes elementales una mezcla seca lo más íntima posible, preferiblemente de partícula fina y esta se trata térmicamente a temperaturas de 350 a 700° C o bien de 400 a 650° C o de 400 a 600° C. El tratamiento térmico puede realizarse tanto en atmósfera oxidante, reductora, como también en atmósfera inerte. Como atmósfera oxidante se tiene en cuenta, por ejemplo, aire, aire enriquecido con oxígeno molecular o aire empobrecido en oxígeno. Preferiblemente se lleva a cabo el tratamiento térmico en atmósfera inerte, lo que significa por ejemplo en nitrógeno molecular y/o gas noble. Normalmente se realiza el tratamiento térmico a presión normal (1 atm). Evidentemente puede realizarse el tratamiento térmico también a vacío o a sobrepresión.

Si se realiza el tratamiento térmico en atmósfera en forma de gas, esta puede estar tanto en reposo como también fluyendo. En total el tratamiento térmico puede llevar hasta 24 h o más.

Preferiblemente se realiza el tratamiento térmico en primer lugar en atmósfera oxidante (que contiene oxígeno) (por ejemplo en aire) a una temperatura de 150 a 400° C o bien de 250 a 350° C. A continuación se prosigue el tratamiento térmico normalmente en gas inerte a temperaturas de 350 a 700° C o bien de 400 a 650° C o de 400 a 600° C. El tratamiento térmico puede realizarse también de modo que la masa de precursor de catalizador se forma en comprimidos antes de su tratamiento térmico (dado el caso tras pulverización) (dado el caso con adición de 0,5 a 2% en peso de grafito en partículas finas), luego se trata térmicamente y a continuación se granula de nuevo.

La mezcla íntima de compuestos de partida en el marco de la preparación de sustancias de óxido multimetálico (II) pueden realizarse por vía seca o por vía húmeda. Si se realiza en seco se usan los compuestos de partida normalmente como polvo en partículas finas y tras la mezcla y dado el caso espesamiento se somete a la calcinación (tratamiento térmico). Sin embargo se realiza preferiblemente la mezcla íntima por vía húmeda. Normalmente se mezclan entre sí los compuestos de partida a este respecto en forma de una solución y/o suspensión acuosa. A continuación se seca la masa acuosa y se calcina tras el secado. Normalmente se trata la masa acuosa de una solución acuosa o de una suspensión acuosa. Preferiblemente se realiza el proceso de secado inmediatamente a continuación de la preparación de la mezcla acuosa y por secado por pulverización (las temperaturas de salida son por lo general de 100 a 150° C; el secado por pulverización puede llevarse a cabo en corriente paralela o en contracorriente), que condiciona una mezcla en seco especialmente íntima, sobre todo si se trata la masa acuosa secada por pulverización de una solución o suspensión acuosa.

Como fuentes o compuestos de partida para las sustancias de óxido multimetálico (II) son adecuados los compuestos descritos anteriormente en la sustancia de óxido multimetálico (I).

Las sustancias de óxido multimetálico (II) pueden conformarse al igual que las sustancias de óxido multimetálico (I) en cuerpos de moldeo y se usan como estas. El conformado de las sustancias de óxido multimetálico (II) puede realizarse, por ejemplo, mediante aplicación sobre un soporte como se describe más adelante en el catalizador (III), o mediante extrusión y/o formación de comprimidos tanto de sustancia de óxido multimetálico (II) como también de

sustancia precursora de partícula fina de una sustancia de óxido multimetálico (II).

De igual forma que las sustancias de óxido multimetálico (I) se pueden usar las sustancias de óxido multimetálico (II) también en forma diluida con materiales de partícula fina.

5 Como geometrías se tienen en cuenta a este respecto tanto esferas, cilindros macizos como cilindros huecos (anillos). La extensión más larga de las geometrías citadas previamente es a este respecto por lo general de 1 a 10 mm. En el caso de cilindros su longitud es preferiblemente de 2 a 10 mm y su diámetro exterior preferiblemente de 4 a 10 mm. En el caso de anillos se encuentra el espesor de pared adicionalmente normalmente en 1 a 4 mm. Los catalizadores completos en forma de anillo adecuados pueden presentar también una longitud de 3 a 6 mm, un diámetro exterior de 4 a 8 mm y un espesor de pared de 1 a 2 mm. Pero es posible también una geometría de anillo de catalizador completo de 7 mm x 3 mm x 4 mm o de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior).

La definición de la intensidad de una reflexión de difracción en el difractograma de rayos X se refiere aquí a la definición establecida en el documento DE-A 198 35 247, así como la de los documentos DE-A 100 51 419 y DE-A 100 46 672.

15 Es decir, A^1 designa el punto culminante de una reflexión 1 y B^1 designa en la línea del difractograma de rayos X observándolo a lo largo del eje de intensidad que se encuentra perpendicular respecto al eje 2θ el mínimo remarcado siguiente (los mínimos que muestran hombros de reflexión no se consideran) a la izquierda del pico A_1 y B_2 de forma correspondiente el mínimo remarcado siguiente a la derecha del pico A^1 y C^1 designa un punto al que un recta trazada desde el pico A_1 perpendicularmente respecto al eje 2θ corta una recta que une los puntos B_1 y B_2 , entonces la intensidad del reflexión 1 es la longitud del corte de la recta A_1C_1 , que se extiende desde el pico A_1 al punto C_1 . La expresión mínimo significa a este respecto un punto en el que el gradiente de pendiente de una tangente a la curva en una zona base de la reflexión 1 va de un valor negativo a un valor positivo, o un punto en el que el gradiente de pendiente tiende a cero, donde para el establecimiento del gradiente de aumento se recurre a las coordenadas del eje 2θ y del eje de intensidad.

25 La semianchura es en el presente documento de forma correspondiente la longitud de la sección recta que resulta entre los dos puntos de corte H^1 y H^2 cuando se traza en la mitad de la sección recta A^1C^1 una paralela respecto al eje 2θ , donde H^1 , H^2 significan respectivamente el primer punto de corte de estas paralelas con la línea definida previamente del difractograma de rayos X a la izquierda y a la derecha de A^1 .

30 Una realización ejemplo de la determinación de la semianchura e intensidad la muestra también la figura 6 en el documento DE-A 100 46 672.

Además de las reflexiones de difracción h, i y k el difractograma de rayos X de sustancias de óxido multimetálico (II) catalíticamente activas contiene de forma ventajosa por lo general otras reflexiones de difracción, cuyos picos se encuentran en los siguientes ángulos de difracción (2θ):

9,0 ± 0,4° (l)

35 6,7 ± 0,4 (o) y

7,9 ± 0,4° (p).

Es favorable que el difractograma de rayos X de las sustancias de óxido catalíticamente activas de fórmula general (I) contenga adicionalmente una reflexión de difracción cuyo pico se encuentre en el siguiente ángulo de difracción (2θ):

40 45,2 ± 0,4° (c).

Frecuentemente el difractograma de rayos X de sustancias de óxido multimetálico (II) contiene también las reflexiones 29,2 ± 0,4 (m) y 35,4 ± 0,4° (n).

45 La sustancia de óxido multimetálico (II) puede ser una cuyo difractograma de rayos X no presente reflexión de difracción alguna con la posición del pico $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$, esto significa que se trata de una que no contiene fase k alguna.

La sustancia de óxido multimetálico (II) puede contener también fase k, conteniendo su difractograma de rayos X por lo general otras reflexiones de difracción, cuyos picos se encuentran en los siguientes ángulos de difracción (2θ):

36,2 ± 0,4° y

50,0 ± 0,4°.

Si se asigna a la reflexión de difracción h la intensidad 100, es favorable que las reflexiones de difracción i, l, m, n, o, p, q presenten en la misma escala de intensidad las siguientes intensidades:

5 i: de 5 a 95, frecuentemente de 5 a 80, parcialmente de 10 a 60;

l: de 1 a 30;

m: de 1 a 40;

n: de 1 a 40;

o: de 1 a 30;

10 p: de 1 a 30 y

q: de 5 a 60.

Si el difractograma de rayos X contiene las reflexiones de difracción adicionales citadas previamente, la semianchura es por lo general la misma ≤ 1°.

15 Todos los datos presentes referidos a un difractograma de rayos X se refieren a un difractograma de rayos X generado con aplicación de radiación Cu-Kα como radiación de rayos X (difractómetro Siemens, Theta-Theta D-5000, tensión de tubo: 40 kV, corriente de tubo: 40 mA, ventana de apertura V20 (variable), ventana de radiación dispersa V20 (variable), ventana del monocromador secundario (0,1 mm), ventana de detector (0,6 mm), intervalo de medida (2θ): 0,02°, tiempo de medida de cada etapa: 2,4 s, detector: tubo de conteo de centelleos).

20 La superficie específica de sustancias de óxido multimetálico (II) es frecuentemente de 1 a 30 m²/g (superficie BET, nitrógeno).

Como catalizador para la oxidación de propano es adecuado también un catalizador (III) que se compone de un soporte y de una sustancia de óxido catalíticamente activa aplicada sobre la superficie del soporte de la fórmula (I) citada previamente.

25 Se prefiere el uso de sustancias de óxido de fórmula general (I) con M¹ = Te. Además es favorable que M² = Nb, Ta, W y/o titanio. Preferiblemente M² = Nb.

30 El coeficiente estequiométrico b de las sustancias de óxido de fórmula general (I) es en el catalizador (III) de forma ventajosa de 0,1 a 0,6. De forma correspondiente el intervalo preferido para los coeficientes estequiométricos c alcanza de 0,01 a 1 o bien de 0,05 a 0,4 y valores favorables para d alcanzan de 0,01 a 1 o bien de 0,1 a 0,6. Sustancias de óxido especialmente favorables son aquellas en las que los coeficientes estequiométricos b, c y d se encuentran simultáneamente en los intervalos preferidos citados previamente.

Otras estequiometrías adecuadas para las sustancias de óxido de fórmula general (I) son aquellas que se dan a conocer en los documentos anteriormente citados, de forma particular aquellas que se dan a conocer en los documentos EP-A-0 608 838, WO 00/29106, JP-A 11/169716 y EP-A-0 962 253.

35 Es especialmente preferida para la preparación del catalizador (III) también la aplicación de la sustancia de óxido multimetálico (II) descrita anteriormente como la sustancia de óxido de fórmula (I) sobre un soporte.

Los soportes son preferiblemente inertes químicamente, lo que significa que esencialmente no atacan en el transcurso de la oxidación en fase gas catalítica del propano a ácido acrílico. Como material para los soportes se tienen en cuenta de forma particular óxido de aluminio, dióxido de silicio, silicatos como arcilla, caolín, esteatita, piedra pómez, silicato de aluminio y silicato de magnesio, carburo de silicio, dióxido de circonio y dióxido de torio.

40 La superficie del soporte puede ser tanto lisa como también rugosa. De forma ventajosa la superficie del soporte es rugosa, ya que una rugosidad de superficie elevada condiciona por lo general una mayor resistencia a la adhesión de la envoltura de sustancia activa aplicada.

45 Frecuentemente la rugosidad de superficie R_z del soporte se encuentra en el intervalo de 5 a 200 μm, frecuentemente en el intervalo de 20 a 100 μm (determinado según norma DIN 4768 hoja 1 con un "Hommel Tester para dimensiones de superficie DIN-ISO" de la compañía Hommelwerke, Alemania).

Además el material soporte puede ser poroso o no poroso. Normalmente el material soporte es no poroso (volumen total de poros referido al volumen del soporte $\leq 1\%$ en volumen).

5 El espesor de la envoltura de sustancia de óxido catalíticamente activa que se encuentra sobre la envoltura del catalizador se encuentra normalmente en 10 a 1000 μm . Esta puede ser también de 50 a 700 μm , de 100 a 600 μm o de 300 a 500 μm o de 150 a 400 μm . Son posibles espesores de envoltura también de 10 a 500 μm , de 100 a 500 μm , o de 150 a 300 μm .

10 Principalmente se tienen en cuenta geometrías discrecionales de los soportes. Su extensión más larga es por lo general de 1 a 10 mm. Preferiblemente se usan esferas o cilindros, de forma particular cilindros huecos (anillos), como soporte. Diámetros favorables para esferas soporte son de 1,5 a 4 mm. Si se usan cilindros como soporte entonces su longitud es preferiblemente de 2 a 10 mm y su diámetro exterior preferiblemente de 4 a 10 mm. En el caso de anillos se encuentra el espesor de pared adicionalmente normalmente en 1 a 4 mm. Soportes en forma de anillo adecuados pueden presentar también una longitud de 3 a 6 mm, un diámetro exterior de 4 a 8 mm y un espesor de pared de 1 a 2 mm. Pero es posible también una geometría de anillo de soporte de 7 mm x 3 mm x 4 mm o de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior).

15 La preparación de catalizadores (III) puede realizarse de la forma más sencilla formando previamente sustancias de óxido activas de fórmula general (I), transformando estas en una forma de partícula fina y aplicándolas finalmente con ayuda de un aglutinante líquido sobre la superficie del o soporte. Para ello se humedece la superficie del soporte de la forma más sencilla con el aglutinante líquido y se adhiere mediante contacto con la sustancia de óxido activa de partícula fina de fórmula general (I) una capa de sustancia activa sobre la superficie humedecida. A
20 continuación se seca el soporte recubierto. Evidentemente se puede repetir periódicamente el proceso para la consecución de un alto espesor de capa. En este caso el cuerpo base recubierto será el nuevo "soporte" etc.

25 La finura de la sustancia de óxido catalíticamente activa de fórmula general (I) aplicada sobre la superficie del soporte se ajusta al espesor de envoltura deseado. Para el intervalo de espesores de envoltura de 100 a 500 μm son adecuados, por ejemplo, aquellos polvos de sustancia activa de los que al menos el 50% del índice total de partículas de polvo pasan un tamiz de ancho de malla de 1 a 20 μm y su proporción numérica en partículas es con una extensión longitudinal por encima de 50 μm es menos del 10%. Por lo general la distribución de las extensiones longitudinales de las partículas de polvo condiciona la preparación de una distribución gaussiana.

30 Para una realización del procedimiento de recubrimiento descrito a escala industrial se recomienda, por ejemplo, el uso del principio de procedimiento dado a conocer en el documento DE-A 29 096 71. Esto significa que se predisponen los cuerpos soporte que se van a recubrir en un recipiente de giro en rotación preferiblemente inclinado (el ángulo de inclinación es por lo general $\geq 0^\circ$ y $\leq 90^\circ$, en la mayoría de los casos $\geq 30^\circ$ y $\leq 90^\circ$; el ángulo de inclinación es el ángulo de los ejes medios del recipiente giratorio frente a la horizontal). El recipiente de giro en rotación conduce a los cuerpos soporte por ejemplo en forma de esfera o cilíndricos en dos dispositivos de dosificación dispuestos consecutivamente a determinada distancia. El primero de los dos dispositivos de
35 dosificación corresponde normalmente a una boquilla (por ejemplo una boquilla de pulverización que funciona con aire a presión), mediante la cual se pulverizan los soportes en el plato de giro en rotación con el aglutinante líquido y se humedecen de forma controlada. El segundo dispositivo de dosificación se encuentra fuera del bol de pulverización del aglutinante líquido pulverizado y sirve para alimentar la sustancia activa de óxido de partícula fina (por ejemplo a través de un transportador vibratorio o un tornillo de polvo). Las esferas soporte humedecidas de
40 forma controlada acogen el polvo de sustancia activa alimentado, que se compacta con el movimiento rotativo sobre la superficie exterior del soporte en forma de cilindro o de esfera dando una envoltura adherida.

45 Si es necesario el soporte así recubierto como base pasa en el transcurso del giro subsiguiente nuevamente a las boquillas de pulverización, donde se humedece de forma controlada, para poder acoger en el transcurso del movimiento posterior una capa adicional de sustancia activa oxídica de partícula fina (no se requiere por lo general un secado intermedio). La sustancia activa oxídica de partícula fina y el aglutinante líquido se alimentan a este respecto por lo general de forma continua y simultánea.

50 La separación del aglutinante líquido puede realizarse finalizado el recubrimiento, por ejemplo, mediante acción de gases calientes como N_2 o aire. De forma reseñable el procedimiento de recubrimiento descrito provoca tanto una adherencia satisfactoria completa de las capas consecutivas como también de la capa base sobre la superficie del soporte.

55 Es esencial para el modo de recubrimiento descrito previamente que la humectación de la superficie que se va a recubrir del soporte se lleve a cabo de forma controlada. Brevemente esto significa que la superficie del soporte se humedezca convenientemente de modo que este aglutinante ciertamente líquido se presente adsorbido, pero sobre la superficie del soporte no aparezca fase líquida alguna visualmente como tal. Si la superficie del soporte está demasiado húmeda, la sustancia de óxido catalíticamente activa de partícula fina se aglomera dando aglomerados

separados, en lugar de extenderse sobre la superficie. Se dan indicaciones detalladas en el documento DE-A 29 09 671.

La separación final citada previamente del aglutinante líquido usado se puede llevar a cabo de forma controlada por ejemplo mediante vaporización y/o sublimación. En el caso más sencillo se puede realizar esto mediante acción de gases calientes de temperatura correspondiente (frecuentemente de 50 a 300, frecuentemente 150° C). Mediante acción de gases calientes se puede provocar también un presecado. El secado final puede realizarse entonces por ejemplo en una estufa de secado de tipo discrecional (por ejemplo, secador de cinta transportadora) o en el reactor. La temperatura de actuación debería encontrarse a este respecto no por encima de la temperatura de calcinación aplicada para la preparación de la sustancia activa oxidada. Evidentemente se puede llevar a cabo el secado también exclusivamente en una estufa de secado.

Como aglutinantes para el proceso de recubrimiento se pueden usar independientemente del tipo y de la geometría del soporte: agua, alcoholes monohidroxílicos como etanol, metanol, propanol y butanol, alcoholes polihidroxílicos como etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o glicerina, un ácido carboxílico orgánico mono- o policarboxílico como ácido propiónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico o ácido maleico, aminoalcoholes como etanolamina o dietanolamina así como amidas orgánicas mono- o polifuncionales como formamida. Aglutinantes favorables son también soluciones constituidas por 20 a 90% en peso de agua y de 10 a 80% en peso de un compuesto orgánico disuelto en agua, cuyo punto de ebullición o temperatura de sublimación a presión normal (1 atm) > 100° C, preferiblemente > 150° C. De forma ventajosa el compuesto orgánico se selecciona del listado previo de posibles aglutinantes orgánicos. Preferiblemente la proporción orgánica en soluciones de aglutinante acuosas es de 10 a 50 y con especial preferencia de 20 a 30% en peso. Como componentes orgánicos se tienen en cuenta a este respecto también monosacáridos y oligosacáridos como glucosa, fructosa, sacarosa o lactosa así como poli(óxidos de etileno) y poliacrilatos.

La preparación de sustancias de óxido catalíticamente activas de fórmula general (I) puede realizarse de forma conocida como en los documentados citados anteriormente del estado de la técnica. Esto significa que la preparación puede realizarse por ejemplo tanto hidrotérmicamente como también de modo y forma convencionales.

En el último caso se pueden obtener las sustancias de óxido catalíticamente activas de fórmula general (I) de modo que se genera de fuentes adecuadas de sus constituyentes elementales una mezcla seca, preferiblemente de partícula fina lo más íntima posible, y esta se trata térmicamente a temperaturas de 350 a 700° C o bien de 400 a 650° C o de 400 a 600° C. El tratamiento térmico puede realizarse como se describe anteriormente en la sustancia de óxido multimetálico (II). Igualmente puede realizarse la mezcla íntima de los compuestos de partida como se describe en la sustancia de óxido multimetálico (II).

Como fuentes para los constituyentes elementales son adecuados en el marco de la realización de la forma de preparación descrita previamente de las sustancias de óxido catalíticamente activas de fórmula general (I) los compuestos de partida o fuentes descritas anteriormente en la sustancia de óxido multimetálico (I).

Son especialmente preferidos catalizadores de envoltura que presentan como sustancia de óxido catalíticamente activa de fórmula general (I) la sustancia de óxido multimetálico (II).

Para la preparación de los catalizadores de envoltura son adecuadas también sustancias de óxido activas de fórmula general (I) del documento WO 00/29106, que presentan esencialmente una estructura amorfa, que se reproducen en el difractograma de rayos X en forma de reflexiones de difracción muy anchas con picos en el intervalo de ángulo de difracción $-(2\theta)$ - de 22° y de 27°.

Pero también son adecuadas las sustancias de óxido activas de fórmula general (I) del documento EP-A-0 529 853 y del documento EP-A-0 608 838, que presentan en el difractograma de rayos X reflexiones de difracción muy estrechos en situaciones de picos 2θ de $22,1 \pm 0,3^\circ$, $28,2 \pm 0,3^\circ$, $36,2 \pm 0,3^\circ$, $45,2 \pm 0,3^\circ$ y $50,0 \pm 0,3^\circ$.

La preparación de los catalizadores de envoltura no puede realizarse solo por aplicación de sustancias de óxido de fórmula general (I) activas preparadas, molidas finalmente sobre la superficie del soporte humedecida, sino que en lugar de la sustancia de óxido activa puede aplicarse también una sustancia precursora de partícula fina sobre la superficie del soporte humedecida (con aplicación del mismo procedimiento de recubrimiento y aglutinante) y llevarse a cabo la calcinación tras secado de la partícula de soporte recubierta. Como una sustancia precursora de partícula fina de este tipo se tiene en cuenta, por ejemplo, aquella sustancia que se pueda obtener partiendo de las fuentes de constituyentes elementales de la sustancia de óxido activa deseada de fórmula general (I) generando en primer lugar una mezcla seca lo más íntima posible, preferiblemente de partícula fina (por ejemplo, mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa o solución de fuentes) y esta mezcla de partícula fina (dado el caso tras formación de comprimidos con adición de 0,5 a 2% en peso de grafito de partícula fina) se trata térmicamente (algunas horas) a una temperatura de 150 a 350° C, preferiblemente de 250 a 350° C en atmósfera

oxidante (que contiene oxígeno) (por ejemplo en aire) y finalmente si es necesario se somete a una molienda. Tras el recubrimiento de las partículas de soporte con la sustancia precursora se calcina, preferiblemente en atmósfera de gas inerte (se tienen en cuenta también todas las demás atmósferas) a temperaturas de 360 a 700° C o bien de 400 a 650° C o de 400 a 600° C.

5 Las sustancias de óxido multimetálico (I) descritas anteriormente o los catalizadores (III) con la sustancia de óxido multimetálico (II) pueden usarse como la sustancia de óxido catalíticamente activa igualmente para la oxidación de propeno. A este respecto se puede oxidar el propeno en presencia de propano. Así mismo si se usa propano como gas de dilución puede oxidarse este parcialmente dando ácido acrílico.

10 La realización de la oxidación de propano no implica limitación alguna. Esta puede llevarse a cabo según todos los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. A modo de ejemplo puede trabajarse según el modo de proceder descrito en los documentos EP-A0 608 838 o WO 00/29106. Esto significa que un gas B con el que se carga el catalizador a temperaturas de reacción por ejemplo de 200 a 550° C o de 230 a 480° C o bien de 300 a 440° C en la etapa (c), puede presentar por ejemplo la siguiente composición:

de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 7% en volumen de propano,

15 de 44 a 99% en volumen de aire y

de 0 a 55% en volumen de vapor de agua.

Como otras posibles composiciones de la mezcla de gas conducida en la etapa (c) para la generación del gas B se tienen en cuenta:

de 70 a 95% en volumen de propano,

20 de 50 a 30% en volumen de oxígeno molecular y

de 0 a 25% en volumen de vapor de agua.

25 Para la realización de la oxidación de propano son adecuados también los reactores de intercambio de calor en placas descritos en el documento DE-A 199 52 964. En otra forma de realización de la invención se lleva a cabo la oxidación de propano según los procedimientos descritos en los documentos DE-A 198 37 517, DE-A 198 37 518, DE-A 198 37 519 y DE-A 198 37 520.

30 La mezcla de gases producto que abandona la oxidación de propeno y/o oxidación de propano como etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención no se compone exclusivamente del producto final acroleína y/o ácido acrílico, sino que está constituida por lo general esencialmente de acroleína y/o ácido acrílico, oxígeno molecular que no ha reaccionado, propano, propeno, nitrógeno molecular, vapor de agua generado como producto secundario y/o usado conjuntamente como gas de dilución, óxidos de carbono usados conjuntamente como producto secundario y/o como gas de dilución, así como pequeñas cantidades de aldehídos inferiores, hidrocarburos y otros gases de dilución inertes.

35 El producto final acroleína y/o ácido acrílico se puede separar de la mezcla de gas producto de una forma conocida, por ejemplo, con separación azeotrópica, destilación fraccionada (con o sin disolventes) o cristalización. Por ejemplo son adecuados una condensación parcial de ácido acrílico, una absorción de ácido acrílico en agua o en un disolvente orgánico hidrófobo de alto punto de ebullición o una absorción de acroleína en agua o en soluciones acuosas de ácidos carboxílicos inferiores con procesamiento subsiguiente de absorbatos; de forma alternativa se puede condensar la mezcla de gas producto también fraccionadamente, véanse por ejemplo los documentos A-0 117 146, DE-A 43 08 087, DE-A 43 35 172, DE-A 44 36 243, DE-A 199 24 532 así como DE-A 199 24 533.

40 En una configuración especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se separan tras realización de la etapa (c) propano y/o propeno que no hayan reaccionado tras separación del producto final de la mezcla de gas que queda de acuerdo con la invención según la etapa (a) y (b) y se devuelve a la etapa (c).

45 La mezcla de gases A usada en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse también de una mezcla de gases que tiene la composición de una mezcla de gas que se puede obtener mediante deshidrogenación catalítica de propano para dar propeno. A este respecto la deshidrogenación puede realizarse oxidativa lo que significa con aporte de oxígeno, o sin aporte de oxígeno, de forma particular esencialmente sin aporte de oxígeno. En la deshidrogenación con aporte de oxígeno se pueden diferenciar dos casos. En un caso se oxida la totalidad del hidrógeno formado mediante un exceso de oxígeno de modo que el gas producto ya no contiene hidrógeno, pero si oxígeno en exceso (deshidrogenación oxidativa). En el segundo caso se aporta tanto oxígeno como para cubrir la entalpía de la reacción de modo que en el gas producto no esté contenido oxígeno

50

pero si hidrógeno (forma de proceder autotérmica). La deshidrogenación de propano puede realizarse catalíticamente u homogéneamente (no catalíticamente).

Puede llevarse a cabo una deshidrogenación de propano por ejemplo como se describe en los documentos DE-A 33 13 573 y EP-A-0 117 146.

5 Principalmente se puede llevar a cabo la deshidrogenación de propano oxidativa como deshidrogenación de óxido catalizada homogéneamente y/o heterogéneamente de propano en propeno con oxígeno molecular.

Si se configura esta primera etapa de reacción como un deshidrogenación de óxido homogénea entonces se puede llevar a cabo esta principalmente como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-3 798 283, CN-A-1 105 352, Applied Catalysis, 70(2) 1991, páginas 175-187, Catalysis Today 13, 1992, páginas 673-678 y la solicitud DE-A-196 22 331, pudiendo usarse como fuente de oxígeno también aire.

10 La temperatura de la deshidrogenación de óxido homogénea se selecciona de forma conveniente en el intervalo de 300 a 700° C, preferiblemente en el intervalo de 400 a 600° C, con especial preferencia en el intervalo de 400 a 500° C. La presión de trabajo puede llevarse a cabo de 50 a 10000 kPa (de 0,5 a 100 bar), de forma particular de 100 a 1000 kPa (de 1 a 10 bar). El tiempo de residencia se encuentra normalmente en 0,1 o bien de 0,5 a 20 segundos, preferiblemente de 0,1 o bien de 0,5 a 5 segundos. Como reactor se puede usar por ejemplo un horno tubular o un reactor de haz de tubos como, por ejemplo, un horno tubular en contracorriente con gas de combustión como portador de calor o un reactor de haz de tubos con masa fundida de sal como portador de calor. La relación de propano a oxígeno en la mezcla de partida es preferiblemente de 0,5:1 a 40:1, de forma particular entre 1:1 y 6:1, más preferiblemente entre 2:1 y 5:1. La mezcla de partida puede comprender otros componentes esencialmente inertes como agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, gases nobles y/o propeno, pudiendo tratarse a este respecto también de componentes retornados. En este documento se designan en la etapa (a) los componentes retornados en general como gas de circuito.

Si se configura la deshidrogenación de propano como una deshidrogenación de óxido con catálisis heterogénea, entonces se puede llevar a cabo esta principalmente como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A 4 788 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993) 566, Z. Huang, Shiyou Huagong, 21 (1992) 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of Catalysis 167, 560-569 (1997), J. of Catalysis 167, 550-559 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996) 265-275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10 (1991), 181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14-18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993), 111-130, J. of Catalysis 148, 56-67 (1994), V. Cortés Corberán y S. Vic Bellón (Ed.), New Developments in Selective Oxidation 11, 1994, Elsevier Science B.V., páginas 305-313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., página 375 y siguientes. A este respecto se puede usar como fuente de oxígeno también aire. Preferiblemente sin embargo la fuente de oxígeno presenta al menos 90% en moles de oxígeno, más preferiblemente 95% en moles de oxígeno, referido al 100% en moles de fuente de oxígeno.

Los catalizadores adecuados para la deshidrogenación de óxido heterogénea no están sujetos a limitación especial alguna. Son adecuados todos los catalizadores de deshidrogenación de óxido conocidos por el especialista en la técnica en este ámbito, que están en situación de oxidar propano en propeno. De forma particular se pueden usar todos los catalizadores de deshidrogenación de óxido citados en los documentos citados previamente. Catalizadores preferidos comprenden, por ejemplo, catalizadores de deshidrogenación de óxidos que comprenden óxidos de MoVNb o pirofosfato de vanadilo, respectivamente con promotores. Un ejemplo de un catalizador especial adecuado es un catalizador que contiene un óxido metálico mixto con Mo, V, Te, O y X como componentes esenciales, donde X es al menos un elemento seleccionado de niobio, tántalo, wolframio, titanio, aluminio, circonio, cromo, manganeso, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, platino, antimonio, bismuto, boro, indio y cerio. Catalizadores de deshidrogenación de óxido adicionales especialmente adecuados son las sustancias de óxido multimetálico o bien catalizadores A del documento DE-A-197 53 817, siendo muy especialmente favorables las sustancias de óxido multimetálico o bien catalizadores A citados como preferidos en el documento citado previamente. Esto significa que como sustancias activas se tienen en cuenta de forma particular sustancias de óxido multimetálico (IV) de fórmula general IV



50 en la que

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

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

$a = 0,5-1,5$

$b = 0-0,5$

así como

5 $x =$ un número que se determina con la valencia y frecuencia de los elementos distintos de oxígeno en (IV).

Principalmente se pueden preparar sustancias activas (IV) adecuadas de forma sencilla de forma que de fuentes adecuadas de sus constituyentes elementales se genera una mezcla seca lo más íntima posible, preferiblemente de partícula fina, cuya estequiometría corresponde a la composición y esta se calcine a temperaturas de 450 a 1000° C. Como fuentes para los constituyentes elementales de las sustancias activas de óxido multimetálico (IV) se tienen en cuenta aquellos compuestos que se tratan de óxidos y/o aquellos compuestos que se puedan transformar en óxidos mediante calentamiento, al menos en presencia de oxígeno. A este respecto se trata sobre todo de halogenuros, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, sales de complejos amínicos, sales de amonio y/o hidróxidos. La mezcla íntima de compuestos de partida para la preparación de sustancias de óxido multimetálico (IV) puede realizarse por vía seca, por ejemplo como polvo de partícula fina, o por vía húmeda, por ejemplo con agua como disolvente. Las sustancias de óxido multimetálico (IV) pueden conformarse tanto en forma de polvo como también en determinadas geometrías de catalizador, pudiendo realizarse la conformación antes o después de la calcinación subsiguiente. Se pueden usar catalizadores completos o bien el conformado de una sustancia activa en forma de polvo o bien la sustancia precursora puede realizarse también mediante aplicación sobre soportes de catalizador inertes conformados. Como materiales soporte se pueden usar a este respecto óxidos de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de circonio, carburo de silicio o silicatos porosos o no porosos, habituales, pudiendo conformarse los cuerpos soporte de forma regular o irregular.

Para la oxideshidrogenación con catálisis heterogénea del propano la temperatura de reacción se encuentra preferiblemente en el intervalo de 200 a 600° C, de forma particular en el intervalo de 250 a 500° C, más preferiblemente en el intervalo de 350 a 440° C. La presión de trabajo se encuentra preferiblemente en el intervalo de 50 a 1000 kPa (0,5 a 10 bar), de forma particular de 100 a 1000 kPa (1 a 10 bar), más preferiblemente de 100 a 500 kPa (1 a 5 bar). Se han evidenciado como especialmente ventajosas presiones de trabajo por encima de 100 kPa (1 bar), por ejemplo de 150 a 1000 kPa (1,5 a 10 bar). Por lo general se realiza la oxideshidrogenación con catálisis heterogénea del propano en un lecho fijo de catalizador. Este último se deposita de forma conveniente en los tubos de un reactor de haz de tubos, como se describen por ejemplo en los documentos EP-A-0 700 893 y en el documento EP-A-0 700 714 así como en la bibliografía citada en estos documentos. El tiempo de residencia promedio de la mezcla de gas de reacción en la carga de catalizador se encuentra normalmente en 0,5 a 20 segundos. La relación de propano a oxígeno varía con la conversión deseada y la selectividad del catalizador, normalmente se encuentra en el intervalo de 0,5:1 a 40:1, de forma particular de 1:1 a 6:1, más preferiblemente de 2:1 a 5:1. Por lo general la selectividad del propeno baja con conversión de propano creciente. Preferiblemente se lleva a cabo por tanto la reacción de propano a propeno de modo que se consigan conversiones relativamente bajas con propano con altas selectividades dando propeno. Con especial preferencia la conversión de propano se encuentra en el intervalo de 5 a 40%, más preferiblemente de 10 a 30%. A este respecto el término "conversión de propano" significa la proporción de propano alimentado que reacciona. Con especial preferencia la selectividad es de 50 a 98%, más preferiblemente de 80 a 98%, designando el término "selectividad" los moles de propeno que se generan por mol de propano reaccionado, expresado como porcentaje.

Preferiblemente la mezcla de partida usada en la deshidrogenación de propano oxidativa contiene de 5 a 98% en peso de propano, referido al 100% en peso de la mezcla de partida. Además de propano y oxígeno la mezcla de partida para la oxideshidrogenación o con catálisis heterogénea puede comprender también otros componentes especialmente inertes como agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, gases nobles y/o propeno. La oxideshidrogenación heterogénea se puede llevar a cabo también en presencia de diluyentes como, por ejemplo, vapor.

Se puede usar cualquier secuencia de reactores discrecional para la realización de la oxideshidrogenación homogénea o la oxideshidrogenación con catálisis heterogénea, que sea conocida por el especialista en la técnica. Por ejemplo, se puede realizar la reacción en una única etapa o en dos o varias etapas, entre las cuales se incorpora oxígeno. Se da también la posibilidad de usar oxideshidrogenación con catálisis homogénea y heterogénea combinadas una con otra.

Como posibles componentes la mezcla de productos de la oxideshidrogenación de propano puede contener, por ejemplo, los siguientes componentes: propeno, propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, nitrógeno, oxígeno, etano, eteno, metano, acroleína, ácido acrílico, óxido de etileno, butano, ácido acético,

formaldehído, ácido fórmico, óxido de propileno y buteno. Una mezcla de productos obtenida en la oxideshidrogenación de propano contiene: de 5 a 10% en peso de propeno, de 1 a 2 % en peso de monóxido de carbono, de 1 a 3% en peso de dióxido de carbono, de 4 a 10% en peso de agua, de 0 a 1% en peso de nitrógeno, de 0,1 a 0,5% en peso de acroleína, de 0 a 1% en peso de ácido acrílico, de 0,05 a 0,2% en peso de ácido acético, de 0,01 a 0,05% en peso de formaldehído, de 1 a 5% en peso de oxígeno, de 0,1 a 1,0% en peso de otros componentes citados anteriormente, así como propano residual, referido respectivamente a 100% en peso de mezcla de producto.

En general la deshidrogenación de propano para la preparación de la mezcla de gases A se puede llevar a cabo también como deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea esencialmente con exclusión de oxígeno como se describe en el documento DE-A 3313 573 o como sigue.

Debido a que la reacción de deshidrogenación discurre con aumento de volumen se puede aumentar la conversión mediante reducción de la presión parcial de los productos. Esto se puede conseguir de forma más sencilla, por ejemplo, mediante deshidrogenación a presión reducida y/o mediante mezcla de gases de dilución esencialmente inertes como, por ejemplo, vapor de agua, que representa para la reacción de deshidrogenación en situación normal un gas inerte. Una dilución con vapor de agua condiciona como ventaja adicional por lo general una coquización reducida del catalizador usado, ya que el vapor de agua con coque formado se regenera según el principio de la gasificación de carbono. Además se puede usar conjuntamente el vapor de agua como gas de dilución en la etapa de oxidación siguiente (c). El vapor de agua permite también separar de forma fácil parcial o completamente antes de la etapa (a) (por ejemplo, mediante condensación), lo que abre la posibilidad de aumentar en la reutilización de la mezcla de gas que se puede obtener en la etapa de oxidación (c) la proporción de gas de dilución N₂. Otros diluyentes adecuados para la deshidrogenación de propano son, por ejemplo, CO, CO₂, nitrógeno y gases nobles como He, Ne y Ar. Todos los diluyentes citados se pueden usar conjuntamente como tales o en forma de distintas mezclas. Es ventajoso que los diluyentes citados sean por lo general diluyentes adecuados también para la etapa de oxidación (c). En general se prefieren diluyentes de comportamiento inerte en las respectivas etapas (lo que significa menos de 5% en moles, preferiblemente menos de 3% en moles y aún mejor menos de 1% en moles de modificación química). Principalmente se tienen en cuenta para la deshidrogenación de propano todos los catalizadores de deshidrogenación conocidos en el estado de la técnica. Estos se dividen a groso modo en dos grupos. A saber, aquellos que son de naturaleza oxidica (por ejemplo, óxido de cromo y/o óxido de aluminio) y aquellos que se escinden de al menos un soporte por lo general oxidico, compuestos por lo general de metal comparativamente precioso (por ejemplo, de platino).

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

A este respecto se trata de catalizadores de deshidrogenación que contienen de 10 a 99,9% en peso de dióxido de circonio, de 0 a 60% en peso de óxido de aluminio, dióxido de silicio y/o dióxido de titanio y de 0,1 a 10% en peso de al menos un elemento del grupo Ia o IIa, de un elemento del grupo IIIb, de un elemento del grupo VIIIb del sistema periódico de elementos, lantano y/o estaño, con la condición de que la suma de porcentajes en peso sea del 100% en peso.

Para la realización de la deshidrogenación de propano se tienen en cuenta principalmente todos los tipos de reactor conocidos en el estado de la técnica y variantes de procedimiento. Se encuentran descripciones de tales variantes de procedimientos, por ejemplo, en todos los documentos citados en relación a catalizadores de deshidrogenación del estado de la técnica.

También contiene una descripción compaartivamente detallada de procedimientos de deshidrogenación adecuados de acuerdo con la invención el documento "Catalytical Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes", Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 EEUU.

Es característico para la deshidrogenación con catálisis heterogénea parcial de propano que esta discurra endotérmicamente. Esto significa que para la regulación de la temperatura de reacción requerida se debe aportar calor necesario (energía) bien al gas de reacción previamente y/o en el transcurso de la deshidrogenación catalítica.

Además es típico para la deshidrogenación con catálisis heterogénea de propano debido a las elevadas temperaturas de reacción necesarias, que se formen en pequeñas cantidades compuestos orgánicos de alto peso molecular poco volátiles, hasta carbono, que se depositan sobre la superficie del catalizador y se desactivan de

este modo por sí mismos. Para minimizar estos efectos secundarios desventajosos se puede diluir el propano conducido para la deshidrogenación catalítica a temperatura elevada sobre la superficie del catalizador con vapor de agua. El carbono depositado se elimina parcial o completamente en las condiciones dadas según el principio de la gasificación del carbón.

5 Otra posibilidad de eliminar los compuestos de carbono depositados consiste en arrastrar el catalizador de deshidrogenación de vez en cuando a temperatura elevada con un gas que contiene oxígeno y con ello cuasi-separar el carbono depositado. Pero también es posible una supresión de la formación de deposiciones de carbono añadiendo hidrógeno molecular al propano que se va a deshidrogenar catalíticamente antes de que sea conducido a temperatura elevada sobre el catalizador de deshidrogenación,.

10 Evidentemente también se da la posibilidad de añadir mezclados vapor de hidrógeno e hidrógeno molecular al propano que se va a deshidrogenar catalíticamente. Una adición de hidrógeno molecular a la deshidrogenación catalítica de propano reduce también la formación no deseada de aleno y acetileno como productos secundarios.

15 Una forma de reactor adecuado para la deshidrogenación de propano es el reactor de tubo de lecho fijo o bien de haz de tubos. Esto significa que el catalizador de deshidrogenación se encuentra en uno o en un haz de tubos de reacción como lecho fijo. Los tubos de reacción se calientan de modo que en el espacio que rodea a los tubos de reacción se quema un gas, por ejemplo, un hidrocarburo como metano. Es favorable que esta forma directa de calentamiento de tubos por contacto se aplique solamente en aproximadamente los primeros 20 a 30% de la carga de lecho fijo y la longitud de carga que queda se caliente mediante el calor de radiación liberado en el marco de la combustión hasta la temperatura de reacción requerida. De este modo se puede conseguir una conducción de
20 reacción aproximadamente isotérmica. Diámetros interiores de tubo de reacción adecuados son aproximadamente de 10 a 15 cm. Un reactor de haz de tubos de deshidrogenación típico comprende de 300 a 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior de los tubos de reacción se mueve en el intervalo de 300 a 700° C, preferiblemente en el intervalo de 400 a 700° C. De forma ventajosa se alimenta el gas de reacción al reactor tubular precalentado a la temperatura de reacción. Frecuentemente la mezcla de gas producto abandona el tubo de reacción con una
25 temperatura de 50 a 100° C. En el marco de la forma de proceder citada anteriormente es habitual el uso de catalizadores de deshidrogenación oxidicos sobre el sustrato de óxido de cromo y/o aluminio. Frecuentemente no se usa conjuntamente gas de dilución sino que se prevé esencialmente propano puro como gas de reacción de partida. También el catalizador de deshidrogenación se usa la mayor parte de las veces sin diluir.

30 A gran escala se operaría en paralelo, por ejemplo, tres reactores de haz de tubos. Dos de estos reactores se encontrarían por lo general en operación de deshidrogenación, mientras que en uno de los reactores se regenera la carga de catalizador.

Se aplica la forma de proceder establecida, por ejemplo, en el procedimiento de deshidrogenación de propano Linde de BASF conocido en la bibliografía.

35 Adicionalmente se aplica en el denominado "*steam active reforming (STAR) process*", que fue desarrollado por Phillips Petroleum Co. (véase, por ejemplo, los documentos US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 y US-A 5 389 342). Como catalizador de deshidrogenación se usa en el procedimiento STAR de forma ventajosa promotores que contienen platino y cinc (magnesio) y espinela como soportes (véase, por ejemplo, el documento US-A 5073662). A diferencia del procedimiento de deshidrogenación de propano Linde de BASF se diluye el propano que se va a deshidrogenar en el procedimiento STAR con vapor de agua. Es típica una relación molar de vapor de agua a
40 propano en el intervalo de 4 a 6. La presión de trabajo se encuentra frecuentemente en 3 a 8 atm y la temperatura de reacción se selecciona normalmente de 480 a 620° C. Cargas de catalizador típicas con la mezcla de gas de reacción total se encuentran en 0,5 a 10 h⁻¹.

45 La deshidrogenación de propano puede configurarse también en lecho móvil. Por ejemplo, puede ubicarse el lecho móvil de catalizador en un reactor de corriente radial. De igual modo se mueve el catalizador lentamente desde arriba hacia abajo, mientras que la mezcla de gas de reacción fluye radialmente. Esta forma de proceder se aplica por ejemplo en el denominado procedimiento de deshidrogenación UOP-Oleflex. Debido a que los reactores en este procedimiento operan casi adiabáticamente, es conveniente operar varios reactores conectados sucesivamente (de forma típica hasta cuatro). De este modo se evitan grandes diferencias de temperaturas de la mezcla de gas de reacción en la entrada del reactor y en la salida del reactor (en la que la forma de proceder adiabática hace que la
50 mezcla de salida de gas de reacción opere como portador de calor, dependiendo la temperatura de reacción de esta entrada de calor) y consiguiendo a pesar de ello conversiones totales correspondientes.

55 Si el lecho de catalizador ha abandonado el reactor de lecho móvil, se alimenta este a la regeneración y a continuación de reutiliza. Como catalizador de deshidrogenación se puede usar para este procedimiento, por ejemplo, un catalizador de deshidrogenación en forma de esfera, que se compone esencialmente de platino sobre el soporte de óxido de aluminio en forma de esfera. En la variante UOP se agrega hidrógeno al propano que se

deshidrogena para evitar un envejecimiento prematuro del catalizador. La presión de trabajo se encuentra de forma típica en 2 a 5 atm. La relación de hidrógeno a propano (la molar) es normalmente de 0,1 a 1. Las temperaturas de reacción se encuentran preferiblemente en 550 a 650° C y el tiempo de contacto del catalizador con la mezcla de gas de reacción se selecciona en aproximadamente 2 a 6 h⁻¹.

5 En el procedimiento de lecho fijo descrito la geometría del catalizador puede ser igualmente en forma de esfera, pero también en forma cilíndrica (hueco o macizo).

Como otra variante de procedimiento para la deshidrogenación de propano Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1 describe la posibilidad de una deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea en lecho fluidizado, sin que se diluya el propano.

10

De forma conveniente se operan a este respecto dos lechos fluidizados adjuntos, de los cuales uno se encuentra por lo general en estado de regeneración. Como sustancia activa se tiene en cuenta a este respecto óxido de cromo sobre óxido de aluminio. La presión de trabajo se encuentra de forma típica de 1 a 1,5 atm y la temperatura de deshidrogenación se encuentra por lo general de 550 a 600° C. El calor requerido para la deshidrogenación se incorpora al sistema de reacción de modo que el catalizador de deshidrogenación se precalienta a la temperatura de reacción. La presión de trabajo se encuentra de forma conveniente en 1 a 2 atm y la temperatura de reacción es de forma típica de 550 a 600° C. La forma de deshidrogenación establecida es conocida de la bibliografía también como procedimiento de Snamprogetti-Yarsintez.

15

De forma alternativa a la forma de proceder descrita previamente la deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea puede realizarse esencialmente con exclusión de oxígeno también según uno de los procedimientos desarrollados por ABB Lummus Crest (véase Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).

20

En los procedimientos de deshidrogenación del propano con catálisis heterogénea descritos hasta ahora se entiende con esencialmente exclusión de oxígeno que operan con conversiones de propano de > 30% en moles (por lo general ≤ 60% en moles) (referido a un único paso por reactor). Es ventajoso que sea suficiente lograr una conversión de propano de ≥ 5% en moles a ≤ 30% en moles o ≤ 25% en moles. Esto significa que la deshidrogenación de propano puede operarse también con conversiones de propano de 10 a 20% en moles (las conversiones se refieren a un único paso por reactor). Esto significa, por tanto, entre otros que la cantidad que queda de propano que no haya reaccionado en la etapa de oxidación (c) siguiente se diluye con nitrógeno molecular, lo que reduce la formación de productos secundarios de propionaldehído y/o ácido propiónico.

25

Para la realización de las conversiones de propano citadas previamente es favorable llevar a cabo la deshidrogenación de propano con una presión de trabajo de 0,3 a 3 atm. Además es favorable diluir el propano que se va a deshidrogenar con vapor de agua. De este modo se posibilita equilibrar la capacidad térmica del agua por una parte, una parte del efecto de endotermia de deshidrogenación y por otra parte reducir la dilución con vapor de agua la presión parcial de educto y producto, lo que favorece la situación de equilibrio de la deshidrogenación. Además el uso conjunto de vapor de agua actúa, como ya se citó, de forma ventajosa sobre el tiempo de estancia del catalizador de deshidrogenación. Si es necesario se puede añadir como componente adicional también hidrógeno molecular. La relación molar de hidrógeno molecular a propano es a este respecto por lo general ≤ 5. La relación molar de vapor de agua a propano puede ser en concordancia con la comparativamente baja conversión de propano $d \geq 0$ a 30, normalmente de 0,1 a 2 y favorablemente de 0,5 a 1. Se evidencia como favorable una forma de proceder con baja conversión de propano de modo que con un único paso por el reactor del gas de reactor solo se consume comparativamente una pequeña cantidad de calor y son suficientes para la consecución de la conversión con un único paso por el reactor comparativamente menores temperaturas de reacción.

30

35

40

Puede ser por tanto conveniente llevar a cabo con comparativamente baja conversión de propano la deshidrogenación de propano (cuasi)adiabática. Esto significa que se calienta la mezcla de partida de gas de reacción por lo general a una temperatura de 500 a 700° C (por ejemplo mediante radiación directa de la pared que lo rodea), hasta 550 a 650° C. En el caso normal es suficiente un único paso adiabático por un lecho de catalizador para conseguir la conversión deseada, enfriándose la mezcla de gas de reacción en aproximadamente 30° C a 200° C (según conversión). Una presencia de vapor de agua como portador de calor se observa también ventajosa desde el punto de vista de una forma de proceder adiabática. La menor temperatura de reacción hace posible prolongados tiempos de estancia del lecho de catalizador usado.

45

50

Principalmente la deshidrogenación de propano con comparativamente baja conversión de propano, si se procede adiabática o isotérmicamente, se puede llevar a cabo tanto en un reactor de lecho fijo como también en un reactor de lecho móvil o de lecho fluidizado.

De forma reseñable es suficiente para su realización, de forma particular en operación adiabática, un reactor de

horno de cuba como reactor de lecho fijo, que es atravesado por la mezcla de gas de reacción axialmente y/o radialmente.

5 En el caso más sencillo se trata a este respecto de un volumen de reacción cerrado individual, por ejemplo, un recipiente, cuyo diámetro interior es de 0,1 a 10 m, eventualmente también de 0,5 a 5 m y en el que el lecho fijo de catalizador se aplica sobre un dispositivo soporte (por ejemplo una parrilla). El volumen de reactor cargado con el catalizador que se aísla térmicamente en operación adiabática, se hace a este respecto que sea atravesado axialmente por el gas de reacción que contiene propano caliente. La geometría del catalizador puede ser a este respecto tanto en forma de esfera como también en forma de anillo y en forma de cordón. Debido a que en este caso el volumen de reacción se puede realizar mediante un aparato muy económico, se prefiere que todas las geometrías de catalizador presenten una pérdida de presión especialmente baja. Esto son sobre todo geometrías de catalizador que conducen a un gran volumen hueco o están configurados estructuralmente, como por ejemplo alveolos. Para la ejecución de una corriente radial del gas de reacción que contiene propano el reactor puede componerse, por ejemplo, de dos parrillas cilíndricas, fijadas en el interior céntricamente, que se componen de parrillas metálicas y la carga de catalizador está dispuesta en su ranura anular. En el caso adiabático se aislaría la funda metálica de nuevo térmicamente.

10 Como carga de catalizador para una deshidrogenación de propano con conversión de propano comparativamente baja con único paso son adecuados los catalizadores que se dan a conocer particularmente en el documento DE-A 199 37 107, sobre todos a modo de ejemplo.

20 Tras duración de operación prolongada los catalizadores citados previamente se pueden regenerar de forma sencilla, por ejemplo de modo que se conduce a una temperatura de 300 a 600° C, frecuentemente de 400 a 500° C, en una primera etapa de regeneración con aire diluido con nitrógeno por el lecho de catalizador. La carga de catalizador con gas de regeneración puede alcanzar a este respecto, por ejemplo, de 50 a 10000 h⁻¹ y el contenido en oxígeno del gas de regeneración de 0,5 a 20% en volumen.

25 En las siguientes etapas de regeneración se puede usar aire en las mismas condiciones de regeneración como gas de regeneración aire. En aplicación industrial se recomienda normalmente lavar el catalizador antes de su regeneración con gas inerte (por ejemplo N₂).

A continuación es por lo general recomendable regenerar con hidrógeno molecular puro o con hidrógeno molecular diluido con gas inerte (el contenido en hidrógeno debería ser ≥ 1% en volumen) en las mismas condiciones.

30 La deshidrogenación de propano con conversión de propano comparativamente baja (≤ 30% en moles) puede operarse en todos los casos con las mismas cargas de catalizador (tanto el gas de reacción en su conjunto, como también lo referente al propano en él contenido) como las variante con alta conversión de propano (> 30% en moles). Esta carga con gas de reacción puede ser, por ejemplo, de 100 a 10000 h⁻¹, frecuentemente de 100 a 3000 h⁻¹, lo que significa aproximadamente 100 a 2000 h⁻¹.

35 De forma especialmente elegante la deshidrogenación de propano puede realizarse con conversión de propano comparativamente baja en un reactor de estantes.

Este contiene espacialmente y sucesivamente unos sobre otros más de un lecho de catalizador que cataliza la deshidrogenación. El número de lechos de catalizador puede ser de 1 a 20, normalmente de 2 a 8, pero también de 3 a 6. Los lechos de catalizador se disponen preferiblemente radial o axialmente unos tras otros. En aplicación industrial se usa normalmente en un reactor de estantes del tipo de lecho fijo de catalizador.

40 En el caso más sencillo se disponen los lechos fijos de catalizador en un reactor de horno de cuba axialmente o en las ranuras anulares de parillas cilíndricas fijadas interiormente céntricamente. Sin embargo es también posible asignar las ranuras anulares en segmentos unas sobre otros y conducir el gas por el paso radial en un segmento al siguiente segmento que se encuentre por encima o por debajo.

45 De forma conveniente se somete la mezcla de gas de reacción en su ruta desde un lecho de catalizador al siguiente lecho de catalizador, por ejemplo, mediante conducciones con impulsión de intercambiador de calor calentado con gases calientes o mediante tubos calentados con gases de combustión calientes, en el reactor de estantes de un calentamiento intermedio.

50 Si se opera el reactor de estantes habitualmente de forma adiabática, para la conversión de propano deseada (≤ 30% en moles) es suficiente, particularmente con el uso de catalizadores descritos en el documento DE-A 199 37 107, de forma particular las formas de realización a modo de ejemplo, conducir la mezcla de gas de reacción precalentada a una temperatura de 450 a 550° C al reactor de deshidrogenación y mantenerla dentro del reactor de estantes a este intervalo de temperatura. Esto significa que toda la deshidrogenación de propano se tiene que realizar a temperaturas extraordinariamente bajas, lo que se evidencia como especialmente favorable para el

tiempo de estancia de los lechos fijos de catalizador entre dos regeneraciones.

También es razonable llevar a cabo el calentamiento intermedio anteriormente señalado de forma directa (forma de proceder autotérmica). Para ello se añade a la mezcla de reacción ya antes del flujo del primer lecho de catalizador y/o entre los siguientes lechos de catalizador en extensión limitada oxígeno molecular. Según cada catalizador de deshidrogenación usado se consigue una combustión limitada de los hidrocarburos contenidos en la mezcla de gas de reacción, dado el caso carbono escindido por la superficie del catalizador o bien compuestos similares a carbono y/o de hidrógeno formado en el transcurso de la deshidrogenación de propano y/o añadido a la mezcla de gas de reacción (puede ser también conveniente en aplicación industrial incorporar en el reactor de estantes lechos de catalizador, que están cargados con catalizador, que catalizan de forma específica (selectiva) la combustión de hidrógeno (y/o de hidrocarburos) (como tales catalizadores se tienen en cuenta por ejemplo aquellos de los documentos US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 y US-A 5 563 314; por ejemplo tales lechos de catalizador pueden estar sometidos de forma alternativa a los lechos que contiene catalizador de deshidrogenación en el reactor de estantes). El calor de reacción liberado en esto hace posible de forma cuasi-autotérmica una forma de operación casi isotérmica de la deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea. Con tiempo de residencia creciente del gas de reacción en el lecho de catalizador es posible una deshidrogenación de propano a temperatura en decrecimiento y esencialmente constante, lo que hace posible esencialmente largos tiempos de estancia entre dos regeneraciones.

Por lo general se debería llevar a cabo un aporte de oxígeno como se describió previamente, de modo que el contenido en oxígeno de la mezcla de gas de reacción, referido a la cantidad ahí contenida de propano y propeno, sea de 0,5 a 10% en volumen. Como fuente de oxígeno se tienen en cuenta a este respecto tanto oxígeno molecular puro o con gas inerte, por ejemplo CO, CO₂, N₂, gases nobles, oxígeno diluido, pero de forma particular también aire. Los gases de combustión resultantes provocan por lo general dilución adicional y favorecen con ello la deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea.

La isotermita de la deshidrogenación de propano con catálisis heterogénea permite la mejora adicional de modo que en el reactor de estantes se colocan en los espacios entre los lechos de catalizador, componentes interiores (por ejemplo en forma de tubo) cerrados, de forma favorable sin su relleno pero no necesariamente a vacío. Se pueden fijar componentes interiores de este tipo también en el lecho de catalizador respectivo. Estos componentes interiores contienen sólidos o líquidos adecuados, que se evaporan o funden por encima de una temperatura determinada y consumen calor para ello y ahí, donde esta temperatura no se supere, condensan de nuevo y liberan calor.

Una posibilidad de calentar la mezcla de gas de reacción en la deshidrogenación de propano a la temperatura de reacción necesaria consiste también en quemar una parte del propano ahí contenido y/o H₂ mediante oxígeno molecular (por ejemplo en catalizadores de combustión que actúan específicamente adecuados, por ejemplo conduciendo o atravesando sencillamente) y mediante el calor de combustión así liberado provocar el calentamiento a la temperatura de reacción deseada. Los productos de combustión resultantes, como CO₂, H₂O así como el N₂ acompañante dado el caso al oxígeno molecular necesario para la combustión, forman ventajosamente gases de dilución inertes.

De acuerdo con la invención también se da la posibilidad de que tras realización de la etapa (c) y una separación del producto final (acroleína y/o ácido acrílico) se someta el propano y dado el caso propeno que no hayan reaccionado a una deshidrogenación de propano, que se puede realizar como se describió anteriormente, y se somete la mezcla de gases producto obtenida tras la deshidrogenación de propano de nuevo a la etapa (a).

Por lo general en el caso de realización de una deshidrogenación de propano se ofrece propano en la etapa (c) como gas de dilución.

Se da también la posibilidad, de forma particular en la realización de una deshidrogenación de propano, de dosificar a la etapa (c) gas B aportado además de propano y/o propeno puros.

Si se lleva a cabo la etapa (c) como reacción de propeno para dar ácido acrílico entonces el gas de salida del procesamiento contiene además de los componentes que no hayan reaccionado en la oxidación propano, nitrógeno y oxígeno residual otros componentes secundarios oxidables como, por ejemplo, monóxido de carbono, ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, así como pequeñas mezclas de ácido acrílico. En una forma de realización especialmente preferida se oxidan estos componentes secundarios de una deshidrogenación de propano con el oxígeno residual y dado el caso con oxígeno molecular adicional, para calentar el gas antes de la deshidrogenación. Esta oxidación podría realizarse en un catalizador de post-combustión como, por ejemplo, un catalizador de Pd sobre un soporte de óxido de aluminio, por ejemplo, RO-20/13 o RO-20/25 (ambos de BASF).

Se muestran en las figuras 1 a 7 descritas más adelante formas de realización preferidas de la invención, que

aclaran más detalladamente la invención sin limitar la misma.

Las figuras 1 a 5 muestran representaciones esquemáticas para la realización de procedimientos preferidos, en las que no se muestran por motivos de simplificación todas las corrientes de entrada y salida. La figura 1 muestra una etapa de absorción y de desorción 1, una etapa de oxidación 2, que se configura como oxidación de propeno en acroleína y/o ácido acrílico, y una etapa de procesamiento 3. En la figura 1 se absorbe en la etapa de absorción 1 a partir de una mezcla, el propano, propeno, hidrógeno y óxido de carbono (monóxido de carbono y dióxido de carbono) así como eventualmente nitrógeno y otros hidrocarburos, mediante absorción en un absorbente adecuado propano y propeno, dado el caso con cantidades residuales de nitrógeno, en el absorbente, y de ahí de nuevo se desorbe mediante arrastre con aire. De esta forma se separan hidrógeno, los óxidos de carbono, hidrocarburos adicionales así como nitrógeno. A continuación se alimenta la corriente que contiene propeno y dado el caso propano a la etapa de oxidación 2, en la que se oxida el propeno dando acroleína y/o ácido acrílico. Tras la oxidación 2 se alimenta el producto obtenido al procesamiento 3. En esta se separan los productos finales acroleína o bien ácido acrílico. El propeno así como propano que no hayan reaccionado que queda, óxidos de carbono y dado el caso restos de nitrógeno y oxígeno se alimentan de nuevo a la etapa de absorción y de desorción 1.

En las demás figuras los mismos números de referencia designan lo mismo que en la figura 1.

A diferencia de la figura 1 en la figura 2 se preconnecta una deshidrogenación de propano 4, que se puede llevar a cabo con o sin aporte de oxígeno. La mezcla de gases obtenida en la deshidrogenación de propano que contiene además del propano y del propeno hidrógeno, óxidos de carbono y eventualmente restos de nitrógeno e hidrocarburos, se alimenta a la etapa 1 de absorción y de desorción.

A diferencia de la figura 1 se encuentra en la figura 3 en lugar de la oxidación de propeno 2 una etapa de oxidación de propano 22, en la que se oxida el propano dando acroleína y/o ácido acrílico.

En la figura 4 se lleva a cabo según la etapa de procesamiento 3 una etapa de deshidrogenación de propano 4 con o sin aporte de oxígeno y se retorna la mezcla de gas obtenida en esta etapa a la etapa de absorción y desorción 1.

La figura 5 muestra una configuración preferida adicional del procedimiento, en la que a la etapa de absorción y de desorción 1 está post-conectada una deshidrogenación de propano 5 con aporte de oxígeno.

Las figuras 6 y 7 muestran otros procedimientos preferidos. El procedimiento de la figura 6 sigue el esquema del procedimiento de la figura 4. En la figura 4 se encuentran en la etapa de deshidrogenación de propano 4 tres reactores, de los que en el primero tiene lugar antes de la deshidrogenación de propano (PDH) una postcombustión de monóxido de carbono (CO-NV), mientras que en los dos reactores siguientes tiene lugar antes de la deshidrogenación de propano (PDH) una post-combustión de hidrógeno (H2-NV). Estas post-combustiones sirven para el aporte de energía para la deshidrogenación de propano. El número de reactores en la deshidrogenación de propano no está limitado a 3 reactores. En la deshidrogenación de propano 4 se alimenta por la conducción (30) propano. Por la conducción (6) se puede alimentar aire. La mezcla de gas obtenida tras la deshidrogenación de propano se alimenta por un intercambiador de calor W y un compresor V a la etapa 1 de una columna de absorción K1 y de una columna de desorción K2. El absorbente se alimenta tras la desorción a K2 de nuevo a la columna de absorción K1. Los gases no absorbidos se conducen como gas residual (33), dado el caso por un dispositivo de combustión E, fuera del proceso. La corriente que contiene propano y/o propeno separados se alimenta a la etapa de oxidación 2, que se muestra en la presente con cuatro reactores de oxidación. El número de reactores de oxidación no se limita sin embargo a este número. A continuación se procesa el producto final acroleína y/o ácido acrílico a la etapa 3 y se retira por la conducción (31). El propano y/o propeno que no hayan reaccionado se retornan como gas de circuito por la conducción (32) junto con los otros componentes en forma de gas no separados en la absorción de la deshidrogenación de propano 4.

En la figura 7 gas de circuito (1) de la etapa de procesamiento 3, que se genera a temperaturas entre 10 y 90° C y a presiones entre 80 y 500 kPa (0,8 a 5 bar) y que por ejemplo se puede comprimir con ayuda de un compresor V0 a presiones de 200 a 1000 kPa (2 a 10 bar), se calienta en contracorriente en un intercambiador de calor W1 dando gas de reacción (2) de la deshidrogenación de propano (PDH) 4 a temperaturas entre 100 y 650° C.

Los datos de presión en kPa (bar) se refieren aquí y en lo sucesivo en la figura 7 a la presión absoluta.

Como compresores se tienen en cuenta todas las formas de realización conocidas por el especialista en la técnica, que son citadas más particularmente en adelante.

La corriente de gas de circuito (1) contiene aproximadamente de 40 a 80% en volumen de N₂, aproximadamente de 1 a 5% en volumen de CO₂, de 0,1 a 2% en volumen de CO, de 2 a 5% en volumen de O₂, de 0,5 a 25% en volumen de H₂O, otros productos secundarios de oxidación y aproximadamente de 5 a 40% en volumen de propano

que no ha reaccionado y aproximadamente de 0,1 a 3% en volumen de propeno que no ha reaccionado. Antes o después del calentamiento se añade al gas propano fresco (3) y preferiblemente agua o vapor de agua (4), antes de que se conduzca a la PDH 4. Como propano fresco se tienen en cuenta todos los gases o bien líquidos que contienen propano disponibles. Son favorables no obstante fuentes de propano como propano industrial (> 90% de contenido en propano, de forma particular > 95% de contenido en propano, con especial preferencia > 98% de contenido en propano con pequeña proporción de C_4^+) o propano puro (> 99% de contenido en propano). La relación molar de agua o de vapor de agua a propano en la corriente de gas se encuentra entre 0,05 y 5, preferiblemente de 0,1 a 2. Puede ser favorable mezclar a esta corriente de gas adicionalmente H_2 (5), aire (6) o un gas que contenga O_2 así como otros componentes que puede reaccionar exotérmicamente con PDH como, por ejemplo, CO o mezclas de CO/ H_2 , como por ejemplo gas de síntesis. La pureza de estos gases no se encuentra sometida a límite alguno. La exotermia de la oxidación de los componentes combustibles en la PDH sirve para cubrir la endotermia de la reacción de PDH, de modo que se debe alimentar menos y en el caso más favorable nada de calor adicional para cubrir la entalpía de la reacción para la PDH.

La PDH se opera entre 30 y 1000 kPa (0,3 y 10 bar), preferiblemente de 100 a 500 kPa (1 a 5 bar), y a temperaturas entre 350 y 700° C, preferiblemente de 400 a 600° C. Como posibles reactores para la PDH se tienen en cuenta todas las formas de realización conocidas por los especialistas en la técnica, por ejemplo aparatos de flujo axial como reactores de estantes, pero también aparatos con varias cargas de catalizador dispuestas en forma de cilindro hueco, que son atravesadas radialmente, o varios aparatos individuales, por ejemplo en forma de columna, tortas o esfera. El número de reactores en la PDH no se encuentra limitado a 3. Preferiblemente se usan varios aparatos individuales, ya que con ellos es posible de forma sencilla la alimentación intermedia de más gases y además se pueden separar cargas de catalizador individuales durante la operación de los otros especialmente tratados, como por ejemplo regenerados. Para ello se separan por ejemplo el reactor con la carga de catalizador que se va a regenerar con órganos de bloqueo adecuados como, por ejemplo, pasadores, válvulas o tapas, que se encuentran en los conductos de unión entre los reactores, separados de la corriente de gas principal y a continuación se conducen los gases necesarios para la regeneración, por ejemplo N_2 , H_2 , aire empobrecido o aire o bien gases ricos en Os, por la carga de catalizador y se separan las deposiciones del catalizador. Los reactores restantes, cuyo número puede encontrarse en total entre 1 y 20, preferiblemente entre 2 y 5, se cargan además con la corriente de gas principal y producen principalmente el producto deseado propeno.

En los reactores de PDH pueden encontrarse las capas de catalizador sobre parrillas, cargas de material inerte o dispositivos de soporte similares conocidos por el especialista en la técnica. La forma del catalizador no supone limitación alguna. Se pueden usar formas como, por ejemplo, gravilla, esferas, cordones, anillos, cilindros o también empaquetamientos estructurados así como monolitos. Son válidas aquellas geometrías que presentan una pequeña pérdida de presión.

Para la distribución del gas alimentado sobre la carga del catalizador se pueden usar distribuidores de gas conocidos por el especialista en la técnica como, por ejemplo, platos perforados, distribuidores de anillo o tubo, así como cargas aleatorias o empaquetamientos estructurados como por ejemplo mezcladores estáticos.

En los reactores de PDH se pueden disponer varias capas de catalizador con distintas funciones. Si se usan varias capas de catalizador entonces es favorable asignar antes de la capa de catalizador de PDH una o varias capas de catalizador, en la que o bien en las que preferiblemente puede o pueden oxidarse, por ejemplo, H_2 , CO y/o un componente oxidable adicional, que no es propeno o propano (CO-NV o H_2 -NV). Es planteable sin embargo también prescindir de capas de catalizador conectadas adicionales a la capa de catalizador PDH si el catalizador de PDH asume esta función o se puedan justificar económicamente las pérdidas de propano por oxidación del propano.

Los catalizadores de PDH se pueden operar con 100 a 20000 NI de propano por litro de carga de catalizador y hora. Preferiblemente el valor se encuentra entre 500 y 10000, aún mejor entre 1000 y 10000. La carga de gas para catalizadores, que oxidan por ejemplo sobre todo CO o H_2 y menos propano o ropeno, se encuentra normalmente entre 5000 y 30000 NI de gas por litro de carga de catalizador y hora.

La conversión de propano en la PDH se encuentra entre 10 y 60%, preferiblemente entre 20 y 50% en selectividades de propeno entre 80 y 99,5%, frecuentemente entre 88 y 96%. La conversión de los gases alimentados CO, H_2 o bien otros gases de combustión es favorablemente completa. La conversión en H_2 formado durante la PDH se encuentra según la conversión de propano entre 1 y 99%, más frecuentemente entre 10 y 80% y frecuentemente entre 30 y 70%.

El gas de reacción (2) de la PDH contiene aproximadamente de 20 a 60% en volumen de N_2 , aproximadamente de 1 a 5% en volumen de CO_2 , de 0,5 a 45% en volumen de H_2O , aproximadamente de 5 a 40% en volumen de propano, aproximadamente de 1 a 20% en volumen de propeno, aproximadamente de 1 a 20% en volumen de H_2

así como otros productos secundarios, por ejemplo, etano, eteno, metano y C₄⁺.

El gas de reacción (2) de la PDH se genera a temperaturas entre 400 y 650° C, más favorablemente entre 450 y 600° C, y a presiones entre 30 kPa y 1000 kPa (0,3 y 10 bar), más favorablemente entre 100 y 500 kPa (1 y 5 bar). Se enfría en contracorriente respecto al gas de circuito (1) a temperaturas que se encuentra al menos 5° C, mejor al menos 50° C y preferiblemente al menos 100° C por encima de la temperatura de entrada del gas de circuito (1). A continuación se enfría según la temperatura de salida del intercambiador de calor en contracorriente W1 la corriente de gas (3) en una o varias etapas aproximadamente de 10 a 60° C. En el enfriamiento en varias etapas puede realizarse según el nivel de temperatura en W2 el enfriamiento mediante generación de vapor o mediante enfriamiento con aire y el enfriamiento en W3 se realiza tanto con aire, agua o soles. A este respecto se condensa agua tras presión, temperatura y proporción de H₂O en las corrientes de gas (3) a (5), separándose en el separador A1 de la corriente de gas (5). Como separador de gas se tienen en cuenta todas las formas de realización conocidas y adecuadas para tal fin.

A continuación se densifica la corriente de gas (6) enfiada y dado el caso deshidratada parcialmente a presiones entre la presión de salida del separador A1 y 5000 kPa (50 bar). La densificación puede realizarse tanto en una etapa como también en varias etapas con y sin enfriamiento intermedio. Como compresor V1 se tienen en cuenta todas las formas de realización conocidas por el especialista en la técnica y adecuadas para tal fin como, por ejemplo, compresores de elevación y de pistón rotatorio, compresores helicoidales, compresores de membrana, compresores de plato giratorio, turbocompresores, compresores centrífugos así como soplantes de pistón rotatorio y soplantes centrífugos, preferiblemente se tienen en cuenta tubocompresores o compresores centrífugos. Son criterios de elección para la elección de compresores tanto el aumento de presión como también la cantidad en corriente de gas que se va a comprimir. En la compresión en varias etapas con enfriamiento intermedio condensan en el enfriamiento intermedio agua y dado el caso otros componentes condensables, que se pueden separar después o durante el enfriamiento intermedio como se describió anteriormente de la corriente de gas, antes de que la corriente de gas sea conducida a la siguiente etapa de compresión. La corriente de gas (7) comprimida a la presión final se puede enfriar como se describió anteriormente en una o varias etapas, pudiendo separarse de nuevo agua y dado el caso otras sustancias condensables de las corrientes de gas (7) a (9).

El compresor V1 se puede accionar tanto por electromotores como también por turbinas de vapor o de gas. La elección depende de las condiciones de la infraestructura. Frecuentemente se evidencia el accionamiento con turbinas de vapor como lo más económico.

La suma de corrientes condensadas, por ejemplo (11) –tras un aumento de la presión– y (12), en tanto sea necesario para cubrir el H₂O para las relaciones de propano antes de la entrada en el PDH, se recircula a la PDH y el resto se excluye y dado el caso se quema. La corriente de condensado (13) se puede evaporar antes de la recirculación o bien excluir o someter a un tratamiento adicional, por ejemplo, una limpieza antes de la recirculación.

La corriente de gas (10) se alimenta a continuación a la columna de absorción K1, en la que se quemar propano y/o propeno de la corriente de gas. A este respecto se pone en contacto la corriente de gas (10) con un absorbente, que absorbe la fracción C₃ y dado el caso otros componentes. Como absorbentes se tienen en cuenta todas las sustancias conocidas por el especialista en la técnica, usándose preferiblemente los absorbentes ya descritos. Se prefiere conducir la corriente de gas (10) en varias etapas en contracorriente respecto al absorbente. La absorción puede realizarse a temperaturas entre 20 y 80° C y preferiblemente entre 30 y 60° C y a presiones entre 100 y 5000 kPa (1 y 50 bar), mejor entre 300 y 3000 kPa (3 y 30 bar) y preferiblemente entre 500 y 2000 kPa (5 y 20 bar).

Como absorbente K1 se tienen en cuenta todas las formas de realización conocidas por el especialista en la técnica como se describe, por ejemplo, en "Thermische Trennverfahren"; Klaus Sattel, VCH, 1988, (ISBN 3-527-28636-5). Son preferidas columnas con componentes interiores. Como componentes interiores se tienen en cuenta igualmente todas las formas de realización conocidas por el especialista en la técnica como, por ejemplo, platos perforados, platos de flujo dual, platos de campanas, platos de túnel, platos de rejilla, platos de válvula o cargas al azar, por ejemplo, de anillos (por ejemplo de la compañía Raschig), anillos Pall, sillas de montar Intalox, sillas de montar Berl, sillas de montar Super, sillas de montar Torus, cuerpos de relleno Interpac, o tejidos de alambre así como rellenos estructurados (por ejemplo Sulzer-Kerapak, o relleno Sulzer BX o CY, o por ejemplo rellenos de la compañía Montz así como rellenos de otros fabricantes). Es especialmente adecuado Ralu-Pak 250.YC de la compañía Raschig. Son preferidos a este respecto componentes internos que permitan una gran carga de líquido o bien densidad de rociado, como por ejemplo, cargas no estructuradas o rellenos estructurados. La densidad de rociado posible debería ser más favorablemente más de 50, aun mejor más de 80 m³ de líquido por m² de superficie transversal libre y hora. Los componentes pueden ser tanto metálicos, de naturaleza cerámica como también de plástico, o de una composición de varios materiales. Es esencial en la elección del material para las cargas y rellenos que el absorbente humecte bien estos componentes internos.

La relación de corrientes entre el absorbente (24) alimentado a la absorción y la corriente de gas (10) sigue los

5 requerimientos termodinámicos y depende del número de etapas de separación, de la temperatura, de la presión, de las propiedades de absorción del absorbente y del grado de separación requerido. Son habituales relaciones de 1:1 a 50:1, de forma particular de 1:1 a 30:1, preferiblemente de 1:1 a 20:1 en kg/kg con un índice horario teórico de 1 a 40, de forma particular de 2 a 30, preferiblemente de 5 a 20. La definición de un índice horario teórico se puede obtener de la bibliografía especializada como, por ejemplo, de "Thermische Trennverfahren"; Klaus Sattel, VCH, 1988, (ISBN 3-527-28636-5).

La corriente de gas (14) empobrecida en propano y/o propeno puede alimentarse a una etapa de desactivación para reducir dado el caso las pérdidas de absorbente. La función de una desactivación se aclara con más detalle a continuación en la descripción de la etapa de desorción.

10 La corriente de gas (14) se puede descomprimir tras abandono de una etapa de desactivación eventual. La descompresión puede realizarse a este respecto tanto en una etapa como en varias etapas mediante estrangulación sin recuperación de energía o en una o varias etapas en una turbina de gas T1 con recuperación de energía mecánica. En el caso de recuperación de energía mecánica es necesario en determinadas circunstancias calentar la corriente de gas (14) antes de la introducción en la turbina. El calentamiento de la corriente de gas
15 puede realizarse tanto directamente por oxidación catalítica así como no catalítica de componentes combustibles y oxidantes contenidos en la corriente de gas o alimentados desde el exterior, así como con aporte de calor indirecto con ayuda de vapor o radiación exterior. La energía mecánica obtenida en la descompresión se puede usar tanto directamente como operación conjunta o principal para uno de los compresores, preferiblemente V1 y/o para la generación de corriente.

20 Tras la descompresión se puede alimentar, según la pureza de la corriente de gas de salida obtenida (15), esta a una combustión de gas de salida catalítica o no catalítica o desechar igualmente al entorno.

La corriente de absorbente (16) cargada sobre todo con propano (de 2 a 30% en volumen) y/o propeno (de 2 a 30% en volumen) y dado el caso otros componentes (por ejemplo, CO₂, C₂⁻, C₄⁺, H₂O) se descomprime en caso que se requiera y a continuación se alimenta a la columna de desorción K2. La descompresión puede realizarse a este
25 respecto tanto sin recuperación de la energía mecánica en una o varias etapas mediante estrangulamiento como también con recuperación de energía mecánica (por ejemplo en una turbina o bomba centrífuga en retromarcha). Además puede ser usual calentar la corriente (16) antes de la desorción. Este calentamiento se realiza preferiblemente como intercambio de calor en contracorriente con la corriente (17) en W6. Además puede ser usual calentar adicionalmente la corriente (16).

30 La desorción en K2 de propano y/o propeno se realiza mediante arrastre. La desorción se favorece a este respecto mediante la reducción de la presión de 10 a 1000 kPa (0,1 a 10 bar), de forma particular de 100 a 500 kPa (1 a 5 bar) y preferiblemente de 150 a 300 kPa (1,5 a 3 bar).

El aparato se configura a este respecto de modo que se realice adecuadamente tanto la separación termodinámica entre propano o bien propeno y el disolvente, como también la separación fluidodinámica entre gas y líquido. El
35 aparato puede presentar, por ejemplo, forma de cilindro o forma de esfera, como también otras formas constructivas conocidas por el especialista en la técnica. El aparato posee forma de cilindro, luego puede estar dispuesto este cilindro tanto vertical como también horizontal. La afluencia al aparato instantáneo se puede prever verticalmente por lo general entre la salida de gas y de líquido. El aparato no posee en el caso más sencillo componentes interiores adicionales. Para la mejora de la separación termodinámica se pueden incorporar en el aparato
40 componentes interiores, como se conocen por parte del especialista en la técnica para la destilación, absorción y arrastre, de forma particular aquellas como las que se describieron en el texto anterior para la absorción. Para la mejor separación fluidodinámica se puede integrar adicionalmente componentes interiores, como los que son conocidos por el especialista en la técnica para la separación gas/líquido como, por ejemplo, tejidos, chapa deflectora o similares en el aparato flash. Además el aparato flash puede contener dispositivos que permiten un
45 aporte de calor como, por ejemplo, conductor tubulares calentados o paredes calentadas.

Si se encuentra disponible en el presente caso aire o un medio de arrastre similar (por ejemplo, vapor de agua, N₂ u otro gas necesario en el proceso) se usa este de forma oportuna para favorecer el proceso flash.

Una realización especial para ello es la arrastre en varias etapas de los componentes volátiles propano y/o propeno con la corriente de gas de partida (5) para la oxidación (evidentemente se destilan a este respecto con en el caso
50 de una etapa todos los componentes absorbidos adicionales de la corriente (10) así como sustancias eventualmente formadas en correspondencia a su volatilidad). En el caso más sencillo la corriente de gas de partida (25) es el aire necesario para la oxidación del propeno a acroleína o bien a ácido acrílico. la compresión del aire o bien de la corriente de gas de partida puede realizarse a este respecto tanto antes como también después de la desorción. La corriente de gas de partida (25) puede contener además de aire también gas de circuito del proceso
55 de ácido acrílico así como vapor de agua, propano fresco o un componente en forma de gas inertizado. Es

especialmente favorable conducir la durante la desorción de la corriente de gas de partida (25) en contracorriente o en flujo cruzado respecto al absorbente líquido. En el caso de contracorriente puede configurarse el aparato de desorción o bien el desorbedor como la columna de absorción descrita anteriormente en el texto.

5 La realización del flujo cruzado puede ser relevante si se pasa durante la desorción por el intervalo de explosión. Este es el caso de si la corriente de gas de partida (25) es en lo relativo a la tendencia a la combustión una mezcla de gas magra y la corriente de gas (18) cargada con propano y/o propeno es tras la desorción en relación a la tendencia a la combustión una mezcla de gas grasienta. Como "magra" se designa una mezcla de gas a este respecto en la que el contenido en sustancias inflamables es demasiado bajo para ser inflamable y como "grasa" se designa una mezcla de gas a este respecto en la que el contenido en sustancias inflamables es demasiado alta para ser inflamable.

10 En el caso de realización de corriente cruzada no se incorpora toda la corriente de gas de partida total en colas sino en corrientes parciales distribuidas en varios puntos adecuados a lo largo de la columna de desorción y en concreto en el modo que presente en ningún lugar en el aparato de desorción una mezcla de gas inflamable. La columna de desorción puede estar dispuesta a este respecto verticalmente como también horizontalmente.

15 Otra posibilidad para evitar la problemática de explosión en la desorción de componentes combustibles con corrientes de gas que contienen O_2 es la mezcla de la corriente de gas de partida antes de la entrada a la columna de desorción con una sustancia (por ejemplo, propano, propeno, metano, etano, burano, H_2O , etc.) de modo que la mezcla de gas de partida antes de la entrada a la columna de desorción ya sea "grasa". Pero también es planteable repartir la corriente de gas de partida e incorporar en las colas de la columna de desorción un gas de partida libre de propano o bien de propeno para conseguir un empobrecimiento lo más bueno posible de la corriente de absorbente (17) de propano y/o propeno y por ejemplo introducir gas de partida "engrasado" con propano y/o propeno en la zona de la columna de desorción, pudiendo generarse una mezclas de gas inflamable.

20 La corriente de absorbente (17) empobrecida en propano y/o propeno se puede enfriar en una o dos etapas tras un intercambio de calor en contracorriente (W6) eventual y un aumento de presión con ayuda de una bomba (P1) en una o varias etapas (por ejemplo en W7) y alimentar por el conducto (24) de nuevo al absorbedor K1.

25 En general puede tener lugar la desorción en varias etapas a todas las presiones y temperaturas. Son ventajosas aquellas presiones que sean inferiores y temperaturas que sean mayores a las de la absorción. En el presente caso se intentan presiones entre 100 y 500 kPa (1 y 5 bar), de forma particular entre 200 y 300 kPa (2 y 3 bar) y temperaturas de 20 y 200° C, de forma particular de 30 y 100° C, con especial preferencia 35 y 70° C.

30 La relación de corrientes entre absorbente (17) y gas de partida (25) sigue los requerimientos termodinámicos y depende del número de etapas de separación, de la temperatura, de la presión y de las propiedades de desorción del absorbente y del grado de separación requerido. Son habituales relaciones de 1:1 a 50:1, de forma particular 5:1 a 40:1, preferiblemente de 10:1 a 30:1 en kg/kg con un número de etapas teórico de 1 a 20, de forma particular de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 10.

35 Se puede alimentar por lo general la corriente de gas de partida cargada con propano y/o propeno sin tratamiento adicional a las etapas de oxidación 2. Puede ser relevante alimentar la corriente de gas de partida antes de la oxidación a una etapa de procedimiento adicional para reducir por ejemplo la pérdida en agentes de absorción extraídos conjuntamente. La separación del absorbente de la corriente de gas de partida cargada para la oxidación puede realizarse tras todas las etapas de procedimiento conocidas por el especialista en la técnica. Una forma de realización posible es la desactivación de la corriente de partida cargada con agua. En este caso se arrastra el absorbente de la corriente de gas de partida cargada con agua. Estas aguas de lavado o bien la desactivación puede realizarse en la cabeza de la columna de desorción mediante un fondo de captura de líquido o en un aparato adecuado. Para favorecer el efecto de separación se pueden instalar en el aparato de desactivación componentes interiores, como es conocido por el especialista en la técnica para la destilación, absorción y desorción y como se describió en el texto anteriormente para la absorción. Esto mismo es válido para el aparato de desactivación en tanto se configure como aparato propio.

40 Una vez que el agua ha lavado el absorbente de la corriente de gas de partida cargado con propano y/o propeno, se puede alimentar la mezcla de agua/absorbente (19) a una separación de fases D1 y la corriente de gas de partida tratada (18) se conduce según un precalentamiento eventual a la etapa de oxidación de propeno 2.

45 La separación de fases puede realizarse en todas las formas de realización conocidas por el especialista en la técnica, como por ejemplo, también las que son de uso en la arrastre líquido/líquido. En el caso más sencillo el aparato de extensión longitudinal horizontal o vertical con o sin componentes internos, son en los que se separa la fase de absorbente orgánico del agua de desactivación. La relación de diámetro a longitud puede encontrarse aquí entre 1 a 1 hasta 10, de forma particular de 1 a 1 hasta 10, preferiblemente de 1 a 1 hasta 3. El aparato puede ser

irrigado o ser operado con una reserva de gas. Para mejorar la separación de la fase de absorbente orgánico se puede dotar al aparato con una cúpula, desde la que se puede retirar la fase orgánica. Para el soporte de la separación de fases se pueden incorporar todos los componentes internos conocidos a tal efecto por el especialista en la técnica como, por ejemplo, tejidos, velas enrolladas o planchas deflectoras. Evidentemente se pueden usar también separadores de fases rotativos como, por ejemplo, centrífugas.

Tras la separación de fases se puede alimentar el absorbente (20) separado de nuevo a la desorción. El agua de desactivación se puede alimentar antes de la reentrada al aparato de desactivación dado el caso a un enfriamiento o a un calentamiento en un intercambiador de calor (W9). De forma favorable se bombean grandes cantidades de agua con ayuda de una bomba (P2). Se tiene en cuenta densidades de rocío en el aparato de desactivación de más de 30, de forma particular más de 50 y preferiblemente más de 80 pero menos de 1000, de forma particular 500 y preferiblemente menos de 300 m² de agua por m² de superficie transversal del aparato de desactivación y hora.

Las pérdidas de agua en la desactivación se pueden cubrir mediante condensado (21) pero también con agua ácida (22) del procedimiento de producción de ácido acrílico. Para evitar excesos se puede desechar una parte del agua de desactivación circulante como corriente de limpieza (purga) (23) y alimentar el dispositivo de combustión o bien a otro tratamiento de eliminación (por ejemplo, en un dispositivo de clarificación).

La corriente de gas (18) posee para la oxidación 2 de propeno una temperatura < 90° C, de forma particular < 70° C a presiones de 100 a 300 kPa (1 a 3 bar), de modo que puede ser relevante alimentar a esta corriente agua adicional. Esto puede realizarse mediante mezcla de vapor de agua o mediante saturación de la corriente (18) a una saturación con agua, en un modo como se conoce por el especialista en la técnica.

La corriente de gas así tratada posee una composición de 30 a 70% en volumen de N₂, de 5 a 20% en volumen de O₂, de 2 a 15% en volumen de propeno, de 2 a 40% en volumen de propano, de 0,5 a 25% en volumen de H₂O, y contiene otros componentes como por ejemplo CO₂, metano, etano, eteno, C₄⁺. Se puede alimentar a la oxidación 2, que se puede llevar a cabo como se describió anteriormente o como se conoce de la bibliografía de patentes. A este respecto se puede llevar a cabo la oxidación de propeno o bien de acroleína en reactores de baño de sal, por ejemplo de Deggendorfer-Werft según el estado de la técnica o en otros tipos de reactor. Entre la 1ª etapa de oxidación para dar acroleína y la 2ª etapa de oxidación para dar ácido acrílico puede tener lugar un aporte de aire o aporte de vapor de agua o no. El mayor contenido en C₃ en el gas (18) para la oxidación 2 requiere en cada caso el acoplamiento del calor de reacción desde el espacio de reacción. Son adecuadas cargas de propeno de 50 a 350, de forma particular de 90 a 300, preferiblemente de 100 a 250 NI de propeno por litro de carga de catalizador y hora.

La separación de ácido acrílico del gas de reacción (26) de la oxidación 2 en la etapa 3 puede describirse como anteriormente con, por ejemplo, un disolvente de alto punto de ebullición como, por ejemplo, una mezcla de difilo y ftalato de dimetilo, o mediante absorción en agua así como mediante condensación fraccionada.

La purificación de ácido acrílico puede realizarse mediante arrastre y destilación o mediante destilación azeotrópica o mediante cristalización.

El procedimiento descrito en la figura 7 es adecuado tanto para la modificación posterior de todos los aparatos existentes para la preparación de acroleína y/o ácido acrílico como también en combinación con nuevos aparatos de ácido acrílico.

De forma sorprendente se comprobó que a pesar por lo general de restos esperados en absorbente en el gas B no se da problema alguno en la oxidación o bien en el catalizador de oxidación. Tampoco se observarían problemas con cualesquiera productos de oxidación que se forman durante la oxidación dado el caso a partir del absorbente. En casos en los que se den problemas con restos en absorbente, lo que en general no es el caso con uso de hidrocarburos con alto punto de ebullición, en particular parafinas, como absorbentes, se puede separar este, por ejemplo con una desactivación con agua o adsorción.

Ha sido por tanto sorprendente que en el procedimiento de acuerdo con la invención se pueda usar una absorción. Al contrario que la adsorción usada en el documento de patente japonesa JP-A-10 36311 la presente absorción usada para propano y/o propeno en el presente documento es esencialmente de manipulación más fácil y económica.

Adicionalmente la presente invención ofrece la ventaja de que se pueden reequipar instalaciones que parten de propeno existentes para la producción de acroleína y/o ácido acrílico de forma favorable para el propano más económico como material de partida.

A continuación se citan otras formas de realización de la invención.

Según una forma de realización 1 la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propano y/o propeno, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 5 (a) separación de propano y/o propeno de una mezcla de gases A que contiene propano y/o propeno mediante absorción en un absorbente,
- (b) separación del propano y/o propeno del absorbente con obtención de un gas B que contiene propano y/o propeno y
- (c) uso del gas B obtenido en la etapa (b) para una oxidación de propano y/o propeno para dar acroleína y/o ácido acrílico,

10 en el que entre la etapa (b) y (c) no tiene lugar deshidrogenación con catálisis heterogénea de propano sin aporte de oxígeno y

en el que la separación del propano y/o propeno del absorbente según la etapa (b) se realiza mediante arrastre con un cambio de presión y/o temperatura y con vapor de agua, mezclas de oxígeno/nitrógeno o aire, y

15 en el que en la etapa (a) la mezcla de gases se pone en contacto a una presión de 100 a 5000 kPa (de 1 a 50 bar) y a una temperatura de 0 a 100° C con el absorbente y en la etapa (b) se lleva a cabo el arrastre a una presión de 10 a 1000 kPa (de 0,1 a 10 bar) y a una temperatura de 0 a 200° C.

Según una forma de realización 2 la presente invención se refiere a un procedimiento según la forma de realización 1, caracterizada porque el arrastre se realiza con vapor de agua o aire.

20 Según una forma de realización 3 la presente invención se refiere a un procedimiento según la forma de realización 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa (a) se usa una mezcla de gases A, que contiene además del propano y/o propeno al menos otro componente seleccionado de hidrógeno, nitrógeno u óxidos de carbono.

Según una forma de realización 4 la presente invención se refiere a un procedimiento según la forma de realización 1 ó 2 ó 3, caracterizado porque en la etapa (a) se usa como absorbente al menos un alcano o alqueno C₈-C₂₀.

Según una forma de realización 5 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 4 precedentes, caracterizado porque en la etapa (c) se oxida propeno dando acroleína y/o ácido acrílico.

25 Según una forma de realización 6 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 4, caracterizado porque en la etapa (c) se oxida propeno dando acroleína y/o ácido acrílico.

Según una forma de realización 7 la presente invención se refiere a un procedimiento según la forma de realización 6, caracterizado porque como catalizador para la oxidación de propano se usa en la etapa (c) una sustancia de óxido multimetálico de fórmula (I)



con

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

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

35 $b = 0,01 \text{ a } 1,$

$c = > 0 \text{ a } 1 \text{ y}$

$d = > 0 \text{ a } 1, \text{ y}$

$n =$ un número que se determina con la valencia y frecuencia de los elementos en I distintos de oxígeno.

40 Según una forma de realización 8 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 7 precedentes, caracterizado porque tras la realización de la etapa (c) se separa propano y/o propeno según la etapa (a) y (b) que no hayan reaccionado y se devuelven de nuevo a la etapa (c).

Según una forma de realización 9 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 8 precedentes, caracterizado porque la mezcla de gases A usada en la etapa (a) presenta la

composición de una mezcla de gases que se puede obtener mediante deshidrogenación con catálisis homogénea y/o heterogénea de propano dando propeno.

Según una forma de realización 10 la presente invención se refiere a un procedimiento según la forma de realización 9, caracterizado porque la deshidrogenación de propano se lleva a cabo con aporte de oxígeno.

5 Según una forma de realización 11 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 10 precedentes, caracterizado porque tras la realización de la etapa (c) se somete propano y dado el caso propeno que no hayan reaccionado a una deshidrogenación de propano y la mezcla de productos obtenida se somete de nuevo a la etapa (a).

10 Según una forma de realización 12 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 11 precedentes, caracterizado porque la etapa (c) se lleva a cabo directamente tras la etapa (b).

Según una forma de realización 13 la presente invención se refiere a un procedimiento según una de las formas de realización 1 a 11, caracterizado porque tras la etapa (b) y antes de la etapa (c) se lleva a cabo una desactivación con agua para la separación del absorbente

15 La invención se aclara adicionalmente mediante el ejemplo siguiente, que muestra una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo

20 Se prepara ácido acrílico según un procedimiento como el que se representa en la figura 7. Las referencias numéricas usadas en adelante se refieren por tanto a la figura 7. Se comprimen 2090 NI/h del gas de circuito (1) de la etapa de procesamiento 3, que se obtiene a una temperatura de 30° C y a una presión de 120 kPa (1,2 bar), con ayuda de un compresor VO a 200 kPa (2,0 bar) y se calienta en contracorriente en un intercambiador de calor W1 dando el gas de reacción (2) de la deshidrogenación de propano (PDH) a una temperatura de 450° C. El dato de presión en kPa (bar) se refiere aquí y en lo sucesivo en este ejemplo a la presión absoluta.

25 La corriente de gas de circuito (1) contiene 60,3% en volumen de N₂, 1,2% en volumen de CO₂, 0,5% en volumen de CO, 3,4% en volumen de O₂, 1,9% en volumen de H₂O, 32,2% en volumen de propano y 0,4% en volumen de propeno así como otros productos secundarios de oxidación. Antes del calentamiento se mezclan en la corriente de gas de circuito 170 NI/h de propano fresco (3) e hidrógeno (4), antes de que se conduzca a la PDH. Como propano fresco se usa propano industrial (> 98% de contenido en propano con 100 ppm en peso de proporción de C₄⁺). La relación molar de hidrógeno a propano en la corriente de gas es 0,5.

30 La mezcla de gases se alimenta al primer reactor de 4 reactores. El diámetro interior de los reactores es de 50 mm. Los reactores se configuran constructivamente de modo que puedan funcionar autotérmicamente. Cada reactor contiene una carga de catalizador en cordones (D = 3 mm, L = 5 mm) de 110 mm de altura.

En los 4 reactores se hace reaccionar propano en un 20% con una selectividad de propeno de 92%.

35 El gas de reacción (2) del PDH contiene 44,9% en volumen de N₂, 2,7% en volumen de CO₂, 19,6% en volumen de H₂O, 24,0% en volumen de propano, 5,8% en volumen de propeno, 5,5% en volumen de H₂ así como pequeñas cantidades de productos secundarios adicionales, por ejemplo, etano, eteno, metano y C₄⁺.

El gas de reacción (2) del PDH se genera a 520° C y 150 kPa (1,5 bar) y se enfría hasta 30° C. A este respecto pueden condensar en promedio por hora aproximadamente 350 g de agua (11).

40 A continuación se comprime la corriente de gas (6) enfriada en una etapa en un compresor de pistón a 750 kPa (7,5 bar) y se enfría de nuevo a 30° C. A este respecto el agua condensada (12) se reúne junto con el condensado (11) y en parte se vaporiza de nuevo y se añade a la corriente de gas de circuito (1). Otra parte (corriente (21)) se añade en la desactivación. El resto se desecha. Se conducen a continuación 2340 NI/h de la corriente de gas (10) al fondo de la columna de absorción K1 (camisa metálica, diámetro interior = 80 mm, longitud de la columna 3 m). El 60% del volumen de la columna de absorción está rellena con elementos de relleno de la compañía Montz (Montz-Pak tipo B1).

45 La corriente de gas (10) contiene 53,9% en volumen de nitrógeno, 3,3% en volumen de dióxido de carbono, 0,4% en volumen de agua, 28,8% en volumen de propano, 7,0% en volumen de propeno, 6,6% en volumen de hidrógeno así como pequeñas cantidades de productos secundarios adicionales como, por ejemplo, etano, eteno, metano y C₄⁺.

Se conducen a la cabeza de la columna de absorción K1 35 kg/h de tetradecano con esqueleto C₃ (24) desde la columna de desorción a 30° C.

En la corriente de gas de salida (14) están contenidas 1150 ppm en volumen de propano y 750 ppm en volumen de

ES 2 480 302 T3

propeno. La corriente de gas de salida (14) de la columna de absorción se descomprime mediante una válvula de retención de la presión a temperatura ambiente o bien la presión del entorno y a continuación se quema.

Del fondo de la columna K1 se retira la corriente de agente de absorción (16) cargada, se descomprime a 240 kPa (2,4 bar) por una válvula de retención de presión y se conduce a la cabeza de la columna de desorción K2.

5 La columna de desorción K2 posee las mismas dimensiones que la columna de absorción K1 y está rellena de igual forma con cuerpos llenadores.

En el fondo de la columna de desorción se introducen 1310 NI de aire a presión a 245 kPa (2,45 bar) a 30° C. La columna de desorción se termostatiza a 40° C.

10 El gas de salida de la columna de desorción (2190 NI/h) contiene 30,7% en volumen de propano, 7,4% en volumen de propeno, 12,3% en volumen de O₂, 46,4% en volumen de N₂, 1,5% en volumen de H₂O y 1,6% en volumen de CO₂ y pequeños restos de tetradecano y se conduce a un aparato de desactivación que se encuentra en la cabeza de la columna de desorción K2.

La descarga del fondo de la columna de desorción K2 se transporta con la bomba P1 y el intercambiador de calor W7 a la cabeza de la columna de absorción K1.

15 El aparato de desactivación es una columna de metal igualmente con 80 mm de diámetro interno y está rellena con elementos interiores de la misma forma que en la columna de absorción K1. La desactivación con agua se realiza a 30° C. En el aparato de desactivación se pulverizan aproximadamente 120 l de agua por hora sobre la carga. Del fondo del aparato de desactivación se obtiene una mezcla de líquido de dos fases y se conduce a un separador de fases. El separador de fases es un recipiente con 200 mm de diámetro y 500 de longitud y contiene un tejido de alambres fino, que en el primer tercio del separador de fases está dispuesto en dirección de la corriente. La fase acuosa retirada del separador de fases D1 se bombea de nuevo a la cabeza del aparato de desactivación. En promedio se retira por hora aproximadamente 1 g de tetradecano del separador de fases y se conduce al colector de tetradecano. Las pérdidas de agua en la desactivación se equilibran con agua condensada (21).

20 La corriente de gas de salida del desactivador con agua se calienta a 200° C, antes de alimentarse a la oxidación de dos etapas.

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

30 La separación del ácido acrílico del gas de reacción (26) de la oxidación y la purificación se realizan del mismo modo descrito en el documento EP-A-0 982 289.

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

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de acroleína y/o ácido acrílico a partir de propano y/o propeno, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 5 (a) separación de propano y/o propeno de una mezcla de gases A que contiene propano y/o propeno mediante absorción en un absorbente,
- (b) separación del propano y/o propeno del absorbente con obtención de un gas B que contiene propano y/o propeno y
- (c) uso del gas B obtenido en la etapa (b) para una oxidación de propano y/o propeno para dar acroleína y/o ácido acrílico,

10 en el que entre la etapa (b) y (c) no se lleva a cabo ninguna deshidrogenación con catálisis heterogénea de propano sin aporte de oxígeno y

en el que la separación del propano y/o propeno del absorbente según la etapa (b) se realiza mediante arrastre con un cambio de presión y/o temperatura y con vapor de agua, mezclas de oxígeno/nitrógeno o aire, y

15 en el que en la etapa (a) la mezcla de gases se pone en contacto a una presión de 100 a 5000 kPa (de 1 a 50 bar) y a una temperatura de 0 a 100° C con el absorbente y en la etapa (b) se lleva a cabo el arrastre a una presión de 10 a 1000 kPa (de 0,1 a 10 bar) y a una temperatura de 0 a 200° C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el arrastre se realiza con vapor de agua o aire.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa (a) se usa una mezcla de gases A que además del propano y/o propeno contiene al menos un componente adicional seleccionado de hidrógeno, nitrógeno u óxidos de carbono.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa (a) se usa como absorbente al menos un alcano o alqueno C₈-C₂₀.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (c) se oxida propeno dando acroleína y/o ácido acrílico.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa (c) se oxida propano dando acroleína y/o ácido acrílico.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como catalizador para la oxidación de propano se usa en la etapa (c) una sustancia de óxido multimetálico de fórmula (I)



con

30 $\text{M}^1 = \text{Te y/o Sb,}$

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

$b = 0,01 \text{ a } 1,$

$c = > 0 \text{ a } 1 \text{ y}$

35 $d = > 0 \text{ a } 1, \text{ y}$

$n =$ un número que se determina con la valencia y frecuencia de los elementos en I distintos de oxígeno.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tras la realización de la etapa (c) se separa propano y/o propeno según la etapa (a) y (b) que no hayan reaccionado y de nuevo se devuelven a la etapa (c).

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de gases A usada en la etapa (a) presenta la composición de una mezcla de gases que se puede obtener mediante deshidrogenación con catálisis homogénea y/o heterogénea de propano dando propeno.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la deshidrogenación de propano se lleva a cabo con

aporte de oxígeno.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tras la realización de la etapa (c) se somete propano y dado el caso propeno que no hayan reaccionado a una deshidrogenación de propano y la mezcla de productos obtenida se somete de nuevo a la etapa (a).

5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa (c) se lleva a cabo directamente tras la etapa (b).

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque tras la etapa (b) y antes de la etapa (c) se lleva a cabo una desactivación con agua para la separación del absorbente.

10

FIG.1

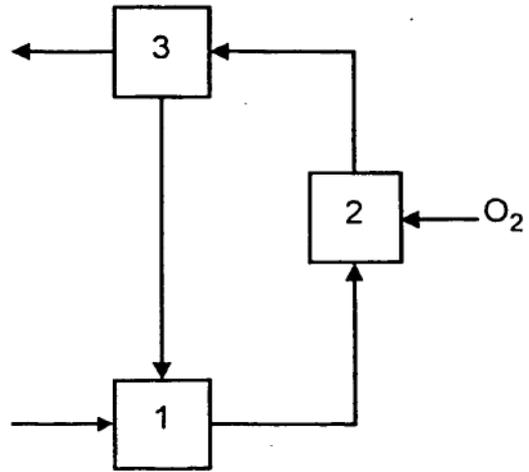


FIG.2

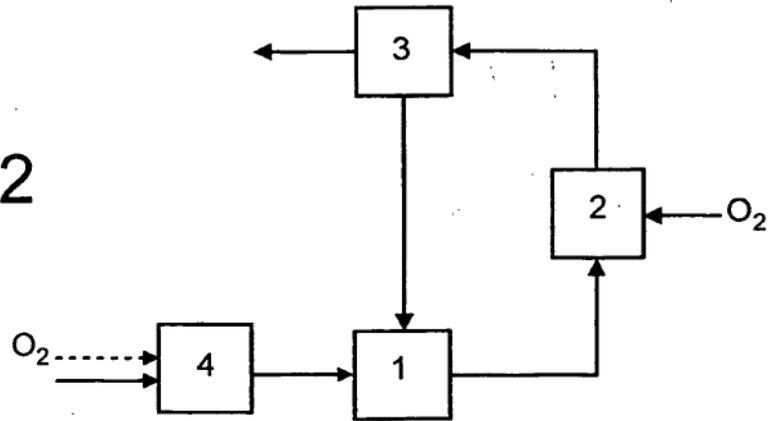


FIG.3

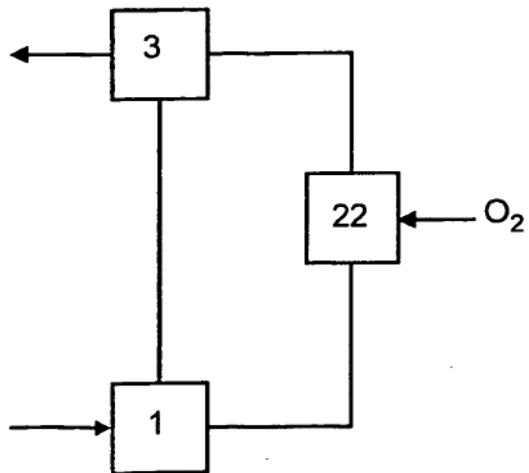


FIG.4

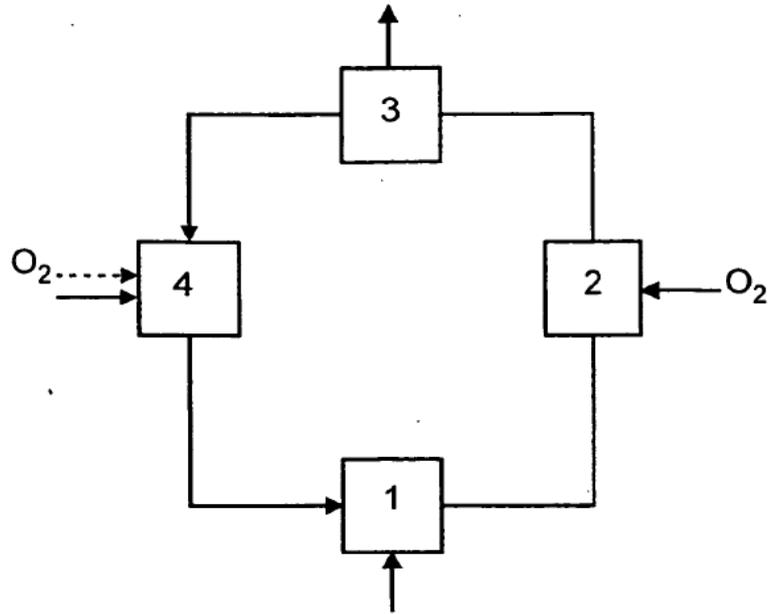


FIG.5

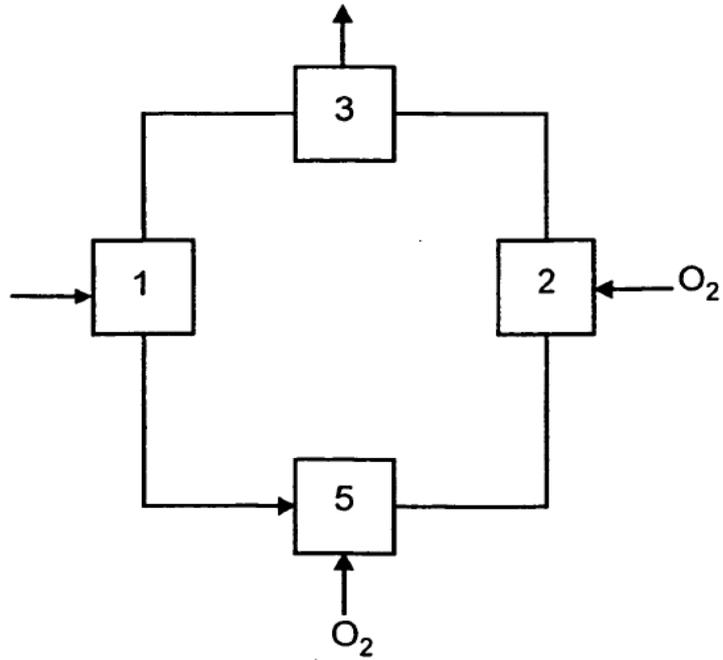


FIG.6

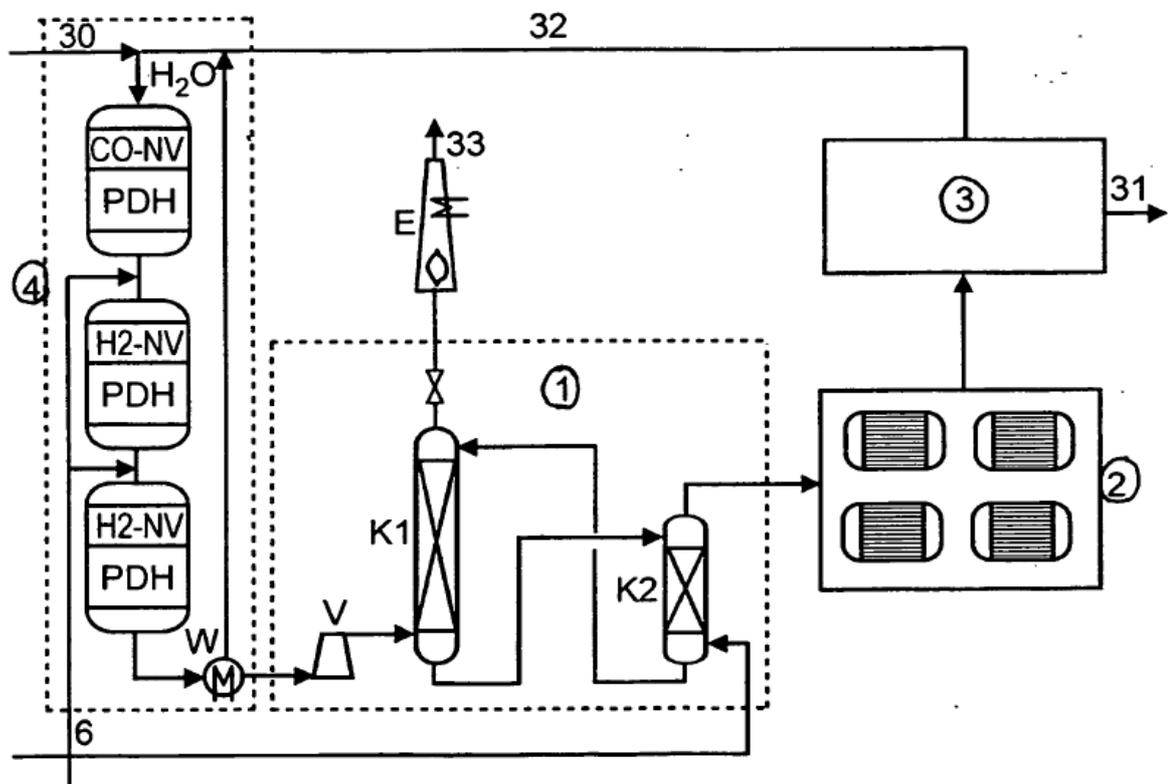


FIG.7

