

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 257**

51 Int. Cl.:

**C07C 57/055** (2006.01)

**C07C 57/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2004 E 04722172 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 1611080**

54 Título: **Procedimiento de oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico**

30 Prioridad:

**25.03.2003 DE 10313211**

**05.06.2003 US 475794 P**

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

**09.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIETERLE, MARTIN;  
PETZOLDT, JOCHEN;  
MÜLLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM y  
ARNOLD, HEIKO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 545 257 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 de oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico, en el que se conduce una mezcla de partida de gas de reacción que contiene acroleína, oxígeno molecular y al menos un gas inerte, que está constituido en al menos el 20 % de su volumen por nitrógeno molecular, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una relación molar de  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , a una etapa de reacción a través de un relleno de catalizador en lecho fijo, que está dispuesto en dos zonas de reacción A, B dispuestas espacialmente consecutivamente, siendo la temperatura de la zona de reacción A una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y la temperatura en la zona de reacción B también una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico que contiene los elementos Mo y V, de modo que la zona de reacción A se extienda hasta una reacción de la acroleína del 45 al 85 % en moles y en un único paso de la mezcla de partida de gas de reacción a través de la totalidad del relleno de catalizador en lecho fijo la reacción de la acroleína sea  $\geq 90$  % en moles y la selectividad de la formación de ácido acrílico, con respecto a la acroleína reaccionada, sea  $\geq 90$  % en moles, correspondiendo la sucesión temporal en la que la mezcla de partida de gas de reacción atraviesa las zonas de reacción a la sucesión alfabética de las zonas de reacción.

20 El presente procedimiento de oxidación en fase gaseosa catalítica de acroleína para dar ácido acrílico es, en general, conocido (véase, por ejemplo, el documento DE-A 19910508) y es especialmente de gran importancia como segunda etapa de oxidación en la producción de ácido acrílico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica en dos etapas partiendo de propeno. El ácido acrílico es un monómero importante que se usa como tal o en forma de un éster alquílico para la producción de polímeros adecuados, por ejemplo, como adhesivos.

Además de oxígeno molecular y de los reactantes, la mezcla de partida de gas de reacción contiene, entre otros materiales, por lo tanto, gas inerte, para mantener el gas de reacción fuera de la región de explosión.

25 Un objetivo de una oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de este tipo de acroleína para dar ácido acrílico consiste en lograr en un único paso de la mezcla de reacción a través de la etapa de reacción en las condiciones límite por lo demás preestablecidas un rendimiento  $A^{AA}$  lo más elevado posible de ácido acrílico (esto es el número de moles de acroleína reaccionada para dar ácido acrílico, con respecto al número de moles de acroleína introducidos).

30 Otro objetivo de una oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico consiste en lograr un rendimiento espacio-tiempo ( $RZA^{AA}$ ) lo más elevado posible de ácido acrílico (esto es en un modo de procedimiento en continuo las cantidades de ácido acrílico producidas por hora y volumen del relleno de catalizador en lecho fijo usado en litros).

35 En caso de un rendimiento dado constante AAA, el rendimiento espacio-tiempo es más elevado cuando mayor sea la carga del relleno de catalizador en lecho fijo de la etapa de reacción con acroleína (por ello se entiende la cantidad de acroleína en litros normalizados (=NI; el volumen en litros que adoptaría la cantidad de acroleína en condiciones normales, es decir, a 25 °C y 100 kPa) que se conduce como componente de la mezcla de partida de gas de reacción por hora a través de un litro de relleno de catalizador en lecho fijo.

40 Las enseñanzas de los documentos WO 01/36364, DE-A 19927624, DE-A 19948248, DE-A 19948523, DE-A 19948241 y DE-A 19910506 se dirigen a aumentar, por lo tanto, a un  $A^{AA}$  esencialmente constante, la carga de acroleína del relleno de catalizador en lecho fijo de la etapa de reacción con acroleína significativamente. Esto se logra esencialmente de modo que el relleno de catalizador en lecho fijo en la etapa de reacción esté dispuesto en cada caso en dos zonas de temperatura (zonas de reacción) espacialmente consecutivas. La carga de acroleína del relleno de catalizador en lecho fijo se elige, a este respecto, para que sea  $\geq 150$  NI/l de relleno de catalizador en lecho fijo y la temperatura de la segunda zona de temperatura correspondiente (en dirección de la corriente de la mezcla de gas de reacción) debe encontrarse al menos 10 °C por encima de la temperatura de la primera zona de temperatura.

45 De un modo similar, el documento EP-A 1106598 también enseña un procedimiento del modo de funcionamiento en alta carga para la oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico, en el que el relleno de catalizador en lecho fijo de la etapa de reacción está dispuesto en varias zonas de temperatura. A este respecto, la diferencia de temperatura de una zona de temperatura posterior en dirección de corriente de la mezcla de gas de reacción según las enseñanzas del documento EP-A 1106598 es tanto superior como también inferior a 5 °C por encima de la temperatura de la zona de temperatura anterior, dejando totalmente abierto el documento EPA 1106598 en qué condiciones debería usarse una diferencia de temperatura superior y en qué condiciones debería usarse una diferencia de temperatura inferior.

También el documento EP-A 1106598 deja totalmente abierto lo que se entiende por la temperatura de una zona de reacción o de temperatura.

A diferencia de esto en los documentos restantes del estado de la técnica citado, por temperatura de una zona de reacción se entiende la temperatura del relleno de catalizador en lecho fijo que se encuentra en la zona de reacción al poner en práctica el procedimiento en ausencia de una reacción química. Esta temperatura dentro de la zona de la reacción no es constante, de modo que el concepto temperatura de una zona de reacción significa en el presente documento el valor promedio (en número) de la temperatura del relleno de catalizador en lecho fijo a lo largo de la zona de reacción. Es esencial, a este respecto, que el calentamiento de las zonas de reacción individuales se realice de forma esencialmente independiente unas de otras, por lo que una zona de reacción corresponde siempre a una zona de temperatura. La definición anterior de la temperatura de una zona de reacción debe tener validez también en el presente documento.

10 Dado que la oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico es una reacción marcadamente exotérmica, la temperatura de la mezcla gaseosa de reacción en un paso reactivo a través del relleno de catalizador en lecho fijo es generalmente distinta de la temperatura de una zona de reacción. Es normalmente superior a la temperatura de la zona de reacción y atraviesa dentro de una zona de reacción generalmente un máximo (máximo de punto caliente) o disminuye partiendo desde un valor máximo.

15 No obstante, la desventaja de las enseñanzas del estado de la técnica es que exclusivamente se dirigen a operar una disposición de varias zonas con una carga elevada de acroleína. Esto es desventajoso en el sentido en que un modo de procedimiento de este tipo conlleva necesariamente un  $RZ^{AA}$  elevado. Esto supone, no obstante, una necesidad de mercado correspondiente de ácido acrílico. Si lo último no se da (por ejemplo temporalmente), la disposición de varias zonas debe operarse necesariamente a una carga de acroleína más reducida, teniendo entonces además prioridad una selectividad lo más elevada posible de la formación de ácido acrílico con respecto a la acroleína reaccionada que la cantidad objetivo pretendida ( $S^{AA}$ ). Esto es la cantidad molar formada en un único paso a través de la disposición de varias zonas de ácido acrílico con respecto al número molar de la acroleína, a este respecto, reaccionada.

25 El objetivo de la presente invención consiste, por lo tanto, en proporcionar un procedimiento de oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico en una disposición de varias zonas, en el que para cargas de acroleína  $< 150 \text{ NI/l}$  se realice la formación de ácido acrílico con una selectividad lo más elevada posible.

30 Además, se ha hallado un procedimiento de oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico, en el que se conduce una mezcla de partida de gas de reacción que contiene acroleína, oxígeno molecular y al menos un gas inerte, que está constituido en al menos el 20 % de su volumen por nitrógeno molecular, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una relación molar de  $\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_4\text{O} \geq 0,5$ , en una etapa de reacción a través de un relleno de catalizador en lecho fijo, que está dispuesto en dos zonas de reacción A, B dispuestas espacialmente consecutivamente, siendo la temperatura de la zona de reacción A una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y la temperatura en la zona de reacción B también una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C, y cuya masa activa es al menos un óxido metálico que contiene los elementos Mo y V, de modo que la zona de reacción A se extienda hasta una reacción de la acroleína del 45 al 85 % en moles y en un único paso de la mezcla de partida de gas de reacción a través de la totalidad del relleno de catalizador en lecho fijo la reacción de la acroleína sea  $\geq 90$  % en moles y la selectividad de la formación de ácido acrílico, con respecto a la acroleína reaccionada, sea  $\geq 90$  % en moles, correspondiendo la sucesión temporal en la que la mezcla de partida de gas de reacción atraviesa las zonas de reacción a la sucesión alfabética de las zonas de reacción, que está caracterizado porque

- 40 a) la carga del relleno de catalizador en lecho fijo con la acroleína contenida en la mezcla de partida de gas de reacción es  $\leq 125 \text{ NI}$  de acroleína/l de carga de catalizador en lecho fijo  $h$  y  $\geq 70 \text{ NI}$  de acroleína/l de carga de catalizador en lecho fijo  $h$ ,
- 45 b) la actividad específica de volumen del relleno de catalizador en lecho fijo en la dirección de la corriente de la mezcla de gas de reacción a través del relleno de catalizador en lecho fijo es constante o al menos alguna vez aumenta, y
- 50 c) la diferencia  $T^{\text{maxA}} - T^{\text{maxB}}$ , formada por la temperatura más alta,  $T^{\text{maxA}}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción A y la temperatura más alta,  $T^{\text{maxB}}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción B es  $\geq 0$  °C.

Ventajosamente, la actividad específica de volumen del relleno de catalizador en lecho fijo en dirección de la corriente aumenta al menos alguna vez.

55 Generalmente, en el procedimiento según la invención, la diferencia  $T^{\text{maxA}} - T^{\text{maxB}}$  no es superior a 75 °C. Según la invención, preferentemente,  $T^{\text{maxA}} - T^{\text{maxB}}$  es  $\geq 3$  °C y  $\leq 60$  °C. De modo muy particularmente preferente  $T^{\text{maxA}} - T^{\text{maxB}}$  en el procedimiento según la invención es  $\geq 5$  °C y  $\leq 40$  °C.

Se ha demostrado que el procedimiento según la invención es ventajoso, por ejemplo, cuando la carga del relleno del catalizador en lecho fijo con la acroleína contenida en la mezcla gaseosa de reacción de partida es  $\geq 80 \text{ NI}$  de

acroleína/l·h y  $\leq 125$  NI de acroleína/l·h, o  $\geq 90$  NI de acroleína/l·h y  $\leq 125$  NI Acrolein/l·h, o  $\geq 100$  NI de acroleína/l·h y  $\leq 120$  NI de acroleína/l·h, o  $\geq 105$  NI de acroleína/l·h y  $\leq 115$  NI de acroleína/l·h.

5 Naturalmente, el procedimiento según la invención también puede usarse cuando la carga del relleno de catalizador en lecho fijo con la acroleína contenida en la mezcla gaseosa de reacción es  $< 70$  NI de acroleína/l·h y/o la actividad específica de volumen del relleno de catalizador en lecho fijo es constante. La operación de una disposición de varias zonas para cargas de reactantes reducidas de este modo sería, no obstante, aún poco económica.

10 Las diferencias exigidas según la invención  $T^{\max A} - T^{\max B}$  se ajustan en la puesta en práctica del procedimiento según la invención si, por una parte, tanto la temperatura de la zona de reacción A como también la temperatura de la zona de reacción B se encuentran en el intervalo de 230 a 320 °C y, por otra parte, la diferencia entre la temperatura de la zona de reacción B ( $T_B$ ) y la temperatura de la zona de reacción A ( $T_A$ ), es decir,  $T_B - T_A$ , es  $\leq 0$  °C y  $\geq -20$  °C o  $\geq -10$  °C, o  $\leq 0$  °C y  $\geq -5$  °C, o a menudo  $\leq 0$  °C y  $\geq -3$  °C.

Es decir, al contrario que las enseñanzas del estado de la técnica para cargas elevadas, en el procedimiento según la invención la temperatura de la zona posterior será normalmente inferior a la temperatura de la zona de reacción precedente.

15 La declaración anterior con respecto a la diferencia de temperatura  $T_B - T_A$  tiene validez también cuando la temperatura de la zona de reacción A se encuentra en el intervalo preferente de 250 a 300 °C o en el intervalo particularmente preferente de 260 a 280 °C.

20 La presión de operación puede ser en el procedimiento según la invención tanto inferior a la presión normal (por ejemplo de hasta 50 kPa) como también superior a la presión normal. Normalmente la presión de trabajo se encuentra en valores de 100 a 500 kPa, a menudo de 100 a 300 kPa. Normalmente no se excede la presión de reacción de 10.000 kPa.

Según la invención, la zona de reacción A se extiende preferentemente hasta una reacción de la acroleína del 50 al 85 % en moles o del 60 al 85 % en moles.

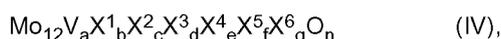
25 Generalmente la reacción de acroleína con respecto a un único paso en el procedimiento según la invención es  $\geq 92$  % en moles, o  $\geq 94$  % en moles, o  $\geq 96$  % en moles, o  $\geq 98$  % en moles e incluso a menudo  $\geq 99$  % en moles. A este respecto, la selectividad de la formación de ácido acrílico es normalmente  $\geq 92$  % en moles, o  $\geq 94$  % en moles, a menudo  $\geq 95$  % en moles o  $\geq 96$  % en moles o  $\geq 97$  % en moles.

30 La relación molar  $O_2$  : acroleína en la mezcla gaseosa de reacción de partida debe ser según la invención  $\geq 0,5$ . A menudo se encuentra en valores  $\geq 1$ . Habitualmente esta relación se encuentra en valores  $\leq 3$ . A menudo la relación molar de  $O_2$  : acroleína en la mezcla gaseosa de reacción de partida es según la invención de 1 a 2 o de 1 a 1,5.

35 Como catalizadores para el relleno de catalizador en lecho fijo de la oxidación de acroleína catalizada en fase gaseosa según la invención se consideran todos aquellos cuya masa activa sea un óxido multimetálico que contenga Mo y V. Catalizadores de óxido multimetálico adecuados de este tipo pueden extraerse, por ejemplo, del documento US-A 3 775 474, del documento USA 3954855, del documento US-A 3893951 y del documento US-A 4339355. Además son adecuados de un modo particular las masas de óxido multimetálico del documento EP-A 427508, del documento DE-A 2909671, del documento DE-C 3151805, del documento DE-AS 2626887, del documento DE-A 4302991, del documento EP-A 700893, del documento EP-A 714700 y del documento DE-A 19736105, así como del documento DE-A 10046928.

40 También son adecuadas en este contexto las formas de realización ejemplares del documento EP-A 714700, así como del documento DE-A 19736105.

Una pluralidad de las masas activas de óxido multimetálico adecuadas para el relleno de catalizador en lecho fijo, por ejemplo aquellas del documento DE-A 19815281, se resumen con la fórmula general IV



en la que las variables tienen los significados siguientes:

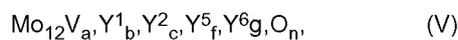
- 45  $X^1$  = W, Nb, Ta, Cr y/o Ce,  
 $X^2$  = Cu, Ni, Co, Fe, Mn y/o Zn,  
 $X^3$  = Sb y/o Bi,  
 $X^4$  = uno o varios metales alcalinos,  
 $X^5$  = uno o varios metales alcalinoterreos,

- $X^6$  = Si, Al, Ti y/o Zr,  
 a = 1 a 6,  
 b = 0,2 a 4,  
 c = 0,5 a 18,  
 5 d = 0 a 40,  
 e = 0 a 2,  
 f = 0 a 4,  
 g = 0 a 40 y  
 10 n = un número que se determina mediante la valoración y la frecuencia de los elementos distintos de oxígeno de IV.

Las formas de realización preferentes según la invención dentro de los óxidos multimetálicos activos IV son aquellas que consideran los significados siguientes de las variables de la fórmula general IV:

- $X^1$  = W, Nb y/o Cr,  
 $X^2$  = Cu, Ni, Co y/o Fe,  
 15  $X^3$  = Sb,  
 $X^4$  = Na y/o K,  
 $X^5$  = Ca, Sr y/o Ba,  
 $X^6$  = Si, Al y/o Ti,  
 a = 1,5 a 5,  
 20 b = 0,5 a 2,  
 c = 0,5 a 3,  
 d = 0 a 2,  
 e = 0 a 0,2,  
 f = 0 a 1 y  
 25 n = un número que se determina mediante la valoración y la frecuencia de los elementos distintos de oxígeno de IV.

Según la invención son óxidos metálicos IV muy particularmente preferentes aquellos de la fórmula general V



- con
- 30  $Y^1$  = W y/o Nb,  
 $Y^2$  = Cu y/o Ni,  
 $Y^5$  = Ca y/o Sr,  
 $Y^6$  = Si y/o Al,  
 a' = 2 a 4,  
 35 b' = 1 a 1,5,  
 c' = 1 a 3,  
 f' = 0 a 0,5

$g'$  = 0 a 8 y

$n'$  = un número que se determina mediante la valoración y la frecuencia de los elementos distintos de oxígeno de V.

5 Las masas activas de óxido multimetálico (IV) adecuadas según la invención se pueden obtener de modos conocidos de por sí, por ejemplo los divulgados en el documento DE-A 4335973 o en el documento EP-A 714700.

10 Principalmente pueden prepararse masas activas de óxido multimetálico adecuadas para los catalizadores del relleno de catalizador en lecho fijo, especialmente los de la fórmula general IV, de una forma sencilla de modo que se produzca de fuentes adecuadas de sus constituyentes elementales una mezcla seca lo más íntima posible, preferentemente dividida finamente, compuesta de forma correspondiente a su estequiometría y esta se calcina a  
15 temperaturas de 350 a 600 °C. La calcinación puede llevarse a cabo tanto en atmósfera de gas inerte como en una atmósfera oxidativa tal como, por ejemplo, aire (mezcla de gas inerte y oxígeno), así como también en atmósfera reductora (por ejemplo, mezclas de gas inerte y gases reductores tales como H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, metano y/o acroleína o los gases con actividad reductora mencionados en sí). La duración de la calcinación puede ser de algunos minutos hasta algunas horas y disminuye habitualmente con la temperatura. Como fuentes para los constituyentes  
20 elementales de las masas activas de óxido multimetálico se consideran los compuestos que son ya óxidos y/o los compuestos que pueden transformarse en óxidos mediante calentamiento, al menos en presencia de oxígeno.

La mezcla íntima de los compuestos de partida para la producción de masas de óxido multimetálico IV puede realizarse en forma seca o en forma húmeda. Si se realiza en forma seca, se usan los compuestos convenientemente como polvo finamente dividido y después del mezclado y dado el caso una compactación, se someten a la calcinación Preferentemente, el mezclado íntimo se realiza, no obstante, en forma húmeda.

A este respecto, habitualmente, los compuestos de partida se mezclan en forma de una solución y/o suspensión acuosa entre sí. Las mezclas en seco particularmente íntimas se obtienen después en el procedimiento de mezclado descrito, si se parte exclusivamente de fuentes presentes en forma disuelta de los constituyentes elementales. Como disolvente se usa preferentemente agua. A continuación se seca la masa acuosa obtenida, realizándose el proceso de secado preferentemente mediante secado por pulverización de la mezcla acuosa con temperaturas de salida de 100 a 150 °C.

Las masas de óxido multimetálico que se obtienen, especialmente las de la fórmula general IV, no se usan generalmente en forma de polvo, sino conformadas en determinadas geometrías de catalizador en el relleno de catalizador en lecho fijo, pudiendo realizarse la conformación antes o después de la calcinación final. Por ejemplo, pueden producirse a partir de la forma en polvo de la masa activa o su masa precursora sin calcinar mediante compactación para dar la geometría de catalizador deseada (por ejemplo, mediante compresión en comprimidos, extrusión o prensado de extrusión de tiras) catalizadores completos, pudiendo añadirse coadyuvantes tales como, por ejemplo, grafito o ácido esteárico como lubricantes y/o coadyuvantes del moldeo y agentes de refuerzo tales como microfibras de vidrio, asbesto, carburo de silicio o titanato de potasio. Las geometrías de catalizadores completos adecuadas son, por ejemplo, cilindros llenos o cilindros huecos con una diámetro exterior y una longitud de 2 a 10 mm. En el caso de cilindros huecos es adecuado un espesor de pared de 1 a 3 mm. Naturalmente el catalizador completo puede presentar también una geometría esférica, pudiendo ser el diámetro de la esfera de 2 a 10 mm.

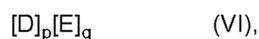
40 Naturalmente puede realizarse la conformación de la masa activa en forma de polvo o su masa precursora en forma de polvo aún sin calcinar, también mediante aplicación sobre soportes de catalizador inertes. El recubrimiento de los cuerpos de soporte para la producción de los catalizadores de carcasa se realiza generalmente en un recipiente giratorio adecuado, tal como se conoce, por ejemplo, por el documento DE-A 2909671, el documento EP-A 293859 o por el documento EP-A 714700.

45 Convenientemente, la masa que se va a aplicar para el recubrimiento del cuerpo moldeado se humecta y después de la aplicación se seca, por ejemplo por medio de aire caliente. El espesor de capa de la masa aplicada sobre el cuerpo de soporte se elige convenientemente en el intervalo de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 50 a 500  $\mu\text{m}$  y se encuentra de modo particularmente preferente en el intervalo de 150 a 250  $\mu\text{m}$ .

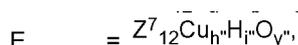
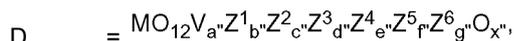
50 Como materiales de soporte pueden usarse, a este respecto, óxidos de aluminio porosos y no porosos, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de circonio, carburo de silicio o silicatos tales como silicato de magnesio o de aluminio. Los cuerpos de soporte estar conformados de forma regular o irregular, siendo preferentes generalmente cuerpos de soporte conformados con una rugosidad superficial claramente formada, por ejemplo, esferas o cilindros huecos con una capa de gravilla. Es adecuado el uso de soportes esféricos con rugosidad superficial esencialmente no porosos de esteatita (por ejemplo, esteatita C220 de la empresa CeramTec), cuyo diámetro es de 1 a 8 mm, preferentemente de 4 a 5 mm. No obstante, también es adecuado el uso de cilindros como cuerpos de soporte, cuya longitud es de 2 a 10 mm y su diámetro exterior de 4 a 10 mm. En el caso de anillos como cuerpos de soporte el espesor de pared es además habitualmente de 1 a 4 mm. Los cuerpos de soporte anulares que se van a usar preferentemente poseen una longitud de 2 a 6 mm, un diámetro exterior de 4 a 8 mm y un espesor de pared de 1 a 2 mm. Sobre todo son adecuados también anillos con una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x

longitud x diámetro interior) como cuerpos de soporte. La finura de las masas de óxido catalíticamente activas que se van a aplicar sobre la superficie del cuerpo de soporte se adapta naturalmente al espesor de carcasa deseado (véase el documento EP-A 714 700).

5 Las masas activas de óxido multimetálico que se van a usar de forma adecuada para los catalizadores del relleno de catalizador en lecho fijo son además masas de la fórmula general VI,



en la que las variables tienen los significados siguientes:



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

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

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

$Z^4 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs y/o H}$

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

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

$Z^7 = \text{Mo, W, V, Nb y/o Ta, preferentemente Mo y/o W}$

$a'' = 1 \text{ a } 8,$

$b'' = 0,2 \text{ a } 5,$

$c'' = 0 \text{ a } 23,$

20  $d'' = 0 \text{ a } 50,$

$e'' = 0 \text{ a } 2,$

$f'' = 0 \text{ a } 5,$

$g'' = 0 \text{ a } 50,$

$h'' = 4 \text{ a } 30,$

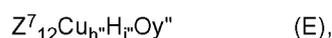
25  $i'' = 0 \text{ a } 20 \text{ y}$

$x'', y'' = \text{números que se determinan mediante la valoración y la frecuencia de los elementos distintos de oxígeno de VI}$

y

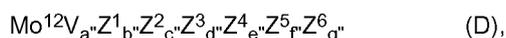
$p, q = \text{números distintos de cero cuya relación } p/q \text{ es de } 160:1 \text{ a } 1:1,$

30 y que pueden obtenerse produciendo previamente una masa de óxido multimetálico E



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

35



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

5 Son preferentes las masas de óxido multimetálico VI, en las que la incorporación de la masa de partida 1 sólida formada previamente se realiza a una masa de partida acuosa 2 a una temperatura < 70 °C. Una descripción detallada de la preparación de catalizadores VI de masas de óxido multimetálico se presenta, por ejemplo, en el documento EP-A 668104, el documento DE-A 19736105, el documento DE-A 10046928, el documento DE-A 19740493 y el documento DE-A 19528646.

10 Con respecto a la conformación tiene validez con respecto a catalizadores VI de masas de óxido multimetálico lo dicho en los catalizadores IV de masas de óxido multimetálico.

Además, son adecuadas como masas de óxido multimetálico adecuadas para los catalizadores del relleno de catalizador en lecho fijo las del documento DE-A 19815281, especialmente todas las formas de realización ejemplares de este documento. Con respecto a la conformación tiene validez lo dicho anteriormente.

15 Catalizadores particularmente adecuados para el relleno de catalizador en lecho fijo del procedimiento de la invención son los catalizadores de carcasa S1 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$ ) y S7 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{1,6}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_n$ ) del documento DE-A 4442346 con una proporción de masa activa del 27 % en peso y un espesor de carcasa de 230 mm, el catalizador de carcasa del ejemplo de preparación 5 del documento DE-A 10046928 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$ ) con una proporción de masa activa del 20 % en peso, los catalizadores de carcasa según los ejemplos 1 a 5 del documento DE-A 19815281, no obstante igualmente que los catalizadores de carcasa mencionados anteriormente para la segunda etapa de reacción se aplican sobre anillos de soporte de una geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) con una proporción de masa activa del 20 % en peso (con respecto a la masa total del catalizador de carcasa), así como un catalizador de carcasa con masa activa de dos fases de la estequiometría ( $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ ) ( $\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$ )<sub>1,6</sub>, y preparado según el documento DE-A 19736105 y una proporción de masa activa del 20 % en peso aplicada sobre el soporte de 7 mm x 3 mm x 4 mm mencionado anteriormente.

20 Los catalizadores recomendados anteriormente para la etapa de reacción según la invención son adecuados también, no obstante, para la etapa de reacción según la invención si se conserva todo y solo se modifica la geometría del soporte a 5 mm x 3 mm x 1,5 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior). Además pueden usarse también, no obstante, los óxidos multimetálicos mencionados en forma de anillos de catalizadores completos correspondientes en la etapa de reacción según la invención.

30 Para la preparación del relleno de catalizador en lecho fijo pueden usarse en el procedimiento según la invención solo los cuerpos moldeados de catalizador que presentan masas activas de óxido multimetálico o también mezclas ampliamente homogéneas de cuerpos moldeados de catalizador que presentan masas activas de óxido multimetálico y cuerpos moldeados (cuerpos moldeados de dilución) que no presentan ninguna masa activa de óxido multimetálico, que se comportan con respecto a la oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de modo esencialmente inerte. Como materiales para dichos cuerpos moldeados inertes se consideran principalmente todos aquellos que son adecuados también como material de soporte para catalizadores de carcasa adecuados según la invención. Como tales materiales se consideran, por ejemplo, óxidos de aluminio porosos y no porosos, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de circonio, carburo de silicio, silicatos tales como silicato de magnesio o de aluminio o la esteatita ya mencionada (por ejemplo, esteatita C-220 de la empresa CeramTec).

35 La geometría de dichos cuerpos moldeados de dilución inertes puede ser, en principio, discrecional. Es decir, pueden ser, por ejemplo, esferas, polígonos, cilindros llenos o también anillos. Según la invención, preferentemente, se eligen como cuerpos de dilución inertes aquellos cuya geometría corresponde a cualquiera de los cuerpos moldeados de catalizador que se diluyen con los mismos.

40 Es adecuado según la invención que la composición química de la masa activa usada no se altere a través del relleno de catalizador en lecho fijo. Es decir, la masa activa usada para un cuerpo moldeado de catalizador individual puede ser, de hecho, una mezcla de óxidos multimetálicos distintos que contiene los elementos Mo y V, para todos los cuerpos moldeados de catalizador del relleno de catalizador en lecho fijo debe usarse, no obstante, la misma mezcla.

45 La actividad específica de volumen (es decir, la normalizada a una unidad de volumen) puede reducirse en este caso, por ejemplo, de una forma sencilla, diluyendo de forma homogénea una cantidad básica de cuerpos moldeados de catalizador producidos de forma uniforme con cuerpos moldeados de dilución. Cuanto mayor se elija la proporción de los cuerpos moldeados de dilución, menor será la masa activa presente en un volumen determinada de relleno o la actividad del catalizador.

50 Una actividad específica de volumen creciente al menos alguna vez en dirección de la corriente de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador en lecho fijo se puede ajustar para el procedimiento según la invención, por lo tanto, de una forma sencilla, por ejemplo de modo que el relleno comience con una proporción alta de cuerpos moldeados de dilución inertes con respecto a la clase de cuerpos moldeados catalíticos y después esta

proporción de cuerpos moldeados de dilución se reduce en dirección de la corriente bien en continuo o al menos alguna vez o varias veces abruptamente (por ejemplo, en etapas). Un aumento de la actividad específica de volumen es también, no obstante, por ejemplo posible aumentando para una geometría conservada y un tipo de masa activa de un cuerpo moldeado de catalizador de carcasa el espesor de la capa de masa activa aplicada sobre el soporte o aumentando en una mezcla de catalizadores de carcasa con la misma geometría pero con distinta proporción en peso de la masa activa la proporción de cuerpos moldeados de catalizador con una proporción en peso de masa activa más elevada. Como alternativa también puede diluirse la masa activa misma incorporando en la producción de la masa activa, por ejemplo en la mezcla seca que se va a calcinar de compuestos de partida, materiales diluyentes inertes tales como dióxido de silicio muy calcinado. Con composiciones diferentes de material diluyente se obtienen automáticamente actividades diferentes. Cuanto más material diluyente se añade, menor será la actividad resultante. Se puede lograr un efecto análogo también, por ejemplo, modificando en mezclas de catalizadores completos y de catalizadores de carcasa (en caso de una masa activa idéntica) de un modo correspondiente la relación de mezcla. Se pueden usar naturalmente las variantes descritas también de forma combinada.

Naturalmente, se pueden usar para el relleno de catalizador en lecho fijo también, no obstante, mezclas de catalizadores con una composición de masa activa químicamente diferente y como consecuencia de ello una composición diferente con una actividad diferente. Estas mezclas pueden diluirse, a su vez, con cuerpos de dilución inertes.

En el caso normal, en el procedimiento según la invención no se reduce ninguna vez dentro del relleno de catalizador en lecho fijo en la dirección de la corriente de la mezcla gaseosa de reacción la actividad específica de volumen.

Previamente y/o posteriormente al relleno de catalizador en lecho fijo pueden encontrarse rellenos constituidos exclusivamente por material inerte (por ejemplo solo cuerpos moldeados de dilución) (estos no se incluyen en el presente documento conceptualmente en el relleno de catalizador en lecho fijo, ya que no contienen cuerpos moldeados que presenten masa activa de óxido multimetálico). A este respecto, los cuerpos moldeados de dilución usados para el relleno inerte presentan la misma geometría que los cuerpos moldeados de catalizador usados en el relleno de catalizador en lecho fijo. La geometría de los cuerpos moldeados de dilución usados para el relleno inerte también puede ser, no obstante, distinta de la geometría mencionada anteriormente de los cuerpos moldeados de catalizador (por ejemplo esférica en lugar de anular).

A menudo, los cuerpos moldeados usados para dichos rellenos inertes presentan una geometría anular de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) o una geometría esférica con un diámetro  $d = 4-5$  mm.

Según la invención es preferente en el procedimiento según la invención estructurar el relleno del catalizador en lecho fijo en la dirección de corriente de la mezcla de gases de reacción del modo siguiente.

En primer lugar a una longitud del 10 al 60 %, preferentemente del 10 al 50 %, de modo particularmente preferente del 20 al 40 % y de modo muy particularmente preferente del 25 al 35 % (es decir, por ejemplo a una longitud de 0,70 a 1,50 m, preferentemente de 0,90 a 1,20 m), en cada caso de la longitud total del relleno de catalizador en lecho fijo, se dispone una mezcla homogénea o dos mezclas homogéneas (con dilución decreciente) consecutivas de cuerpos moldeados de catalizador y cuerpos moldeados de dilución (presentando ambos preferentemente esencialmente la misma geometría), siendo la proporción en peso de cuerpos moldeados de dilución (las densidades de masa de cuerpos moldeados de catalizador y de los cuerpos moldeados de dilución se diferencian generalmente solo mínimamente) normalmente del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 45 % en peso y de modo particularmente preferente del 25 al 35 % en peso. A continuación de esta primera zona del relleno de catalizador en lecho fijo se encuentra después de modo ventajoso según la invención hasta el final de la longitud del relleno de catalizador en lecho fijo (es decir, por ejemplo, a una longitud de 2,00 a 3,00 m, preferentemente de 2,50 a 3,00 m) bien un relleno diluido solo en una medida reducida (como en la primera zona) de los cuerpos moldeados de catalizador, o bien, de modo muy particularmente preferente, un relleno único del mismo cuerpo moldeado de catalizador que también se ha usado en la primera zona.

Lo anterior se aplica especialmente cuando en el relleno de catalizador en lecho fijo como cuerpo moldeado de catalizador se usan anillos de catalizador de carcasa o esferas de catalizador de carcasa (especialmente aquellos que se indican como preferentes en el presente documento). Ventajosamente, en el marco de la estructuración mencionada anteriormente, presentan tanto los cuerpos moldeados de catalizador o sus anillos de soporte como también los cuerpos moldeados de dilución en el procedimiento según la invención esencialmente una geometría anular de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior).

Lo mencionado anteriormente se aplica también cuando en lugar de cuerpos de dilución se usan cuerpos moldeados de catalizador de carcasa, cuya proporción de masa activa se encuentre reducida en del 2 al 15 % en peso con respecto a la proporción de masa activa del cuerpo moldeado de catalizador de carcasa al final del relleno de catalizador en lecho fijo.

De un modo de uso técnico adecuado, la realización de la etapa de reacción del procedimiento según la invención se lleva a cabo en un reactor de haz de tubos de dos zonas, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-

A 19910508, 19948523, 19910506 y 19948241. Una variante preferente de un reactor de haz de tubos de dos zonas que puede usarse según la invención se divulga en el documento DE-C 2830765. Pero también los reactores de haz de tubos de dos zonas divulgados en el documento DE-C 2513405, el documento US-A 3147084, el documento DE-A-2201528, el documento EP-A 383224 y el documento DE-A 2903218 son adecuados para una realización de la etapa de reacción del procedimiento según la invención.

Es decir, de un modo sencillo se encuentra el relleno de catalizador en lecho fijo que se va a usar según la invención (eventualmente con los rellenos inertes dispuestos antes y/o posteriormente) en los tubos metálicos de un reactor de haz de tubos y alrededor de los tubos metálicos se conducen dos medios de calentamiento esencialmente separados espacialmente uno de otro, generalmente masas fundidas salinas. La sección del tubo, a través de la que se extiende el baño salino correspondiente, representa según la invención una zona de reacción.

Es decir, de un modo sencillo, se hace circular, por ejemplo, un baño salino A alrededor de aquellas secciones del tubo (la zona de reacción A) en las que se lleva a cabo la reacción oxidativa de la acroleína (en un único paso) hasta lograr un valor de reacción en el intervalo del 45 al 85 % en moles (preferentemente del 50 al 85 % en moles, de modo particularmente preferente del 60 al 85 % en moles) y se hace circular B alrededor de la sección del tubo (la zona de reacción B), en la que la reacción oxidativa final de la acroleína (en un único paso) se realiza hasta lograr un valor de reacción de al menos el 90 % en moles (si se requiere pueden añadirse a la zona de reacción A, B que se usa según la invención otras zonas de reacción que se mantengan a temperaturas individuales).

Con respecto al uso técnico, convenientemente, la etapa de reacción del procedimiento según la invención no comprende ninguna zona de reacción adicional. Es decir, el baño salino B se hace circular convenientemente alrededor de la sección de los tubos, en los que se realiza la reacción final oxidativa de la acroleína (para un único paso) hasta un valor de reacción > 92 % en moles, o > 94 % en moles, o > 96 % en moles, o > 98 % en moles y a menudo incluso > 99 % en moles o superior.

Habitualmente, el comienzo de la zona de reacción B se encuentra detrás del máximo de punto caliente de la zona de reacción A.

Ambos baños salinos A, B pueden conducirse según la invención con respecto a la dirección de corriente de la mezcla de gases de reacción que fluye a través del tubo de reacción en la misma dirección de corriente o en contracorriente a través del espacio que rodea el tubo de reacción. Naturalmente, según la invención también puede usarse en la zona de reacción A una corriente con la misma dirección de corriente y en la zona de reacción B una corriente a contracorriente (o viceversa).

Naturalmente, en todas las configuraciones de casos mencionadas, a la corriente paralela que se produce dentro de la zona de reacción correspondiente, con respecto a los tubos de reacción, del material salino fundido se superpone una corriente transversal, de modo que la zona de reacción individual corresponde a un reactor de haz de tubos descrito como en el documento EP-A 700714 o en el documento EP-A 700893 y, en conjunto, en la sección longitudinal mediante el haz de tubos de contacto se obtiene como resultado un recorrido de la corriente con forma de meandro del medio de intercambio de calor.

Habitualmente, en los reactores de haz de tubos mencionados anteriormente para la etapa de reacción según la invención, los tubos de contacto se fabrican de acero ferrítico y presentan normalmente un espesor de pared de 1 a 3 mm. Su diámetro interior es generalmente de 20 a 30 mm, a menudo de 22 a 26 mm. Su longitud es convenientemente de 3 a 4, preferentemente de 3,5 m. En cada zona de temperatura el relleno de catalizador en lecho fijo cubre al menos el 60 % o al menos el 75 % o al menos el 90 % de la longitud de la zona. La longitud restante dado el caso remanente se cubre dado el caso con un relleno inerte. Con respecto al uso técnico, el número de tubos de contacto dispuestos en el recipiente de haz de tubos asciende a 5000, preferentemente a al menos 10.000. A menudo el número de tubos de contacto dispuestos en el recipiente de reacción es de 15.000 a 30.000. Los reactores de haz de tubos con un número de tubos de contacto superior a 40.000 constituyen, ciertamente, una excepción. En el interior del recipiente están dispuestos los tubos de contacto en un caso normal de forma distribuida homogéneamente (preferentemente 6 tubos adyacentes equidistantes por tubo de contacto), eligiéndose la distribución convenientemente de modo que la distancia entre los ejes interiores centrales de tubos de contacto más cercanos entre sí (la denominada separación de tubos de contacto) sea de 35 a 45 mm (véase el documento EP-B 468290).

Como medio de intercambio de calor son adecuados especialmente medios de calentamiento fluidos. Es particularmente adecuado el uso de masas fundidas salinas tales como nitrato de potasio, nitrito de potasio, nitrito de sodio y/o nitrato de sodio, o de metales de bajo punto de fusión tales como sodio, mercurio o aleaciones de distintos metales.

Generalmente en todas las configuraciones mencionadas anteriormente de conducción de corriente en los reactores de haz de tubos de dos zonas de la etapa de reacción según la invención se elige la velocidad de flujo dentro de ambos circuitos de medio de intercambio de calor necesarios de modo que la temperatura del medio de intercambio de calor del sitio de entrada en la zona de reacción aumente hasta el sitio de salida de la zona de reacción en de 0 a 15 °C. Es decir, la  $\Delta T$  mencionada puede ser según la invención de 1 a 103 °C o de 2 a 8 °C o de 3 a 6 °C.

La temperatura de entrada del medio de intercambio de calor en la zona de reacción A se encuentra según la invención normalmente en el intervalo de 230 a 320 °C, preferentemente en el intervalo de 250 a 300 °C y de modo particularmente preferente en el intervalo de 260 a 280 °C. La temperatura de entrada del medio de intercambio de calor en la zona de reacción B se encuentra según la invención normalmente también en el intervalo de 230 a 320 °C o a 280 °C, simultáneamente, no obstante, normalmente es de  $> 0$  °C a  $< 20$  °C o a  $< 10$  °C,  $0 > 0$  °C y  $< 5$  °C, o, a menudo  $> 0$  °C y  $< 3$  °C inferior a la temperatura de entrada del medio de intercambio de calor que penetra en la zona de reacción A.

En este punto se debe indicar también que para una realización de la etapa de reacción según la invención del procedimiento según la invención se puede usar especialmente también el tipo de reactor de haz de tubos de dos zonas descrito en el documento DE-AS 2201528, que tiene la posibilidad de descargar del medio de intercambio de calor más caliente de las zonas de reacción B una cantidad parcial a la zona de reacción A, para producir dado el caso un calentamiento de una mezcla gaseosa de reacción de partida fría o un gas de circuito frío. Además, puede configurarse la característica de haz de tubos dentro de una zona de reacción individual tal como se describe en el documento EP-A 382 098.

Normalmente, en el procedimiento según la invención se usa acroleína, que se produce mediante oxidación en fase gaseosa catalítica de propeno. Generalmente, los gases de reacción que contienen acroleína se usan en esta oxidación de propeno sin purificación intermedia, con lo que la mezcla gaseosa de reacción de partida según la invención también puede contener cantidades reducidas de, por ejemplo, propeno sin reaccionar o subproductos de la oxidación del propeno. Normalmente, a este respecto, se debe añadir a la mezcla gaseosa de producto de la oxidación de propeno el oxígeno necesario aún para la oxidación de acroleína.

Ventajosamente, una oxidación de propeno catalizada en fase gaseosa de este tipo previa al procedimiento según la invención para dar acroleína se lleva a cabo de modo análogo al procedimiento según la invención, conduciendo una mezcla gaseosa de reacción de partida que contiene propeno, oxígeno molecular y al menos un gas inerte, que contiene el oxígeno molecular y el propeno en una relación molar  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$ , en una etapa de reacción a través de un relleno de catalizador en lecho fijo, que está dispuesto en dos zonas de reacción A', B' dispuestas espacialmente consecutivamente, siendo la temperatura de la zona de reacción A' una temperatura en el intervalo de 290 a 380 °C y una temperatura de la zona de reacción B' también una temperatura en el intervalo de 290 a 380 °C, y su masa activa es un óxido metálico que contiene al menos uno de los elementos Mo, Fe y Bi, de modo que la zona de reacción A' se extienda hasta una reacción del propeno del 40 al 80 % en moles y la reacción de propeno para un único paso a través del relleno de catalizador en lecho fijo 1 sea  $\geq 90$  % en moles y la selectividad correspondiente de la formación de acroleína, así como la formación de subproducto de ácido acrílico en total sea  $\geq 90$  % en moles, caracterizada porque

a) la carga del relleno de catalizador en lecho fijo con el propeno contenido en la mezcla gaseosa de reacción de partida es  $\leq 160$  NI de propeno/l de relleno de catalizador en lecho fijo 1 h y  $\geq 90$  NI de acroleína/l de relleno de catalizador en lecho fijo 1 h,

b) la actividad específica de volumen del relleno de catalizador en lecho fijo en la dirección de la corriente de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador en lecho fijo es constante o al menos alguna vez aumenta, y

c) la diferencia  $T^{\max A'} - T^{\max B'}$ , formada por la temperatura más alta,  $T^{\max A'}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción A y la temperatura más alta,  $T^{\max B'}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción B es  $\geq 0$  °C.

Generalmente, en el procedimiento según la invención, la diferencia  $T^{\max A'} - T^{\max B'}$  no es superior a 80 °C.

Preferentemente,  $T^{\max A'} - T^{\max B'}$  es  $\geq 3$  °C y  $\leq 70$  °C. De modo muy particularmente referentemente,  $T^{\max A'} - T^{\max B'}$  es  $\geq 20$  °C y  $\leq 60$  °C.

A este respecto, se ha demostrado que es ventajoso que la carga del relleno de catalizador en lecho fijo con el propeno contenido en la mezcla gaseosa de reacción de partida sea  $\geq 90$  NI de propeno/l · h,  $0 \leq 155$  NI de propeno/l · h o  $\geq 100$  NI de propeno/l · h y  $\leq 150$  NI de propeno/l · h,  $0 \geq 110$  NI de propeno/l · h y  $\leq 145$  NI de propeno/l · h, o  $\geq 120$  NI de propeno/l · h y  $\leq 140$  NI de propeno/l · h,  $0 \geq 125$  NI de propeno/l · h y  $\leq 135$  NI de propeno/l · h.

Las diferencias exigidas a este respecto de  $T^{\max A'} - T^{\max B'}$  se ajustan en la puesta en práctica del procedimiento si, por una parte, tanto la temperatura de la zona de reacción A' como también la temperatura de la zona de reacción B' se encuentran en el intervalo de 230 a 380 °C y, por otra parte, la diferencia entre la temperatura de la zona de reacción B' ( $T_{B'}$ ) y la temperatura de la zona de reacción A' ( $T_{A'}$ ), es decir,  $T_{B'} - T_{A'}$ , es  $\leq 0$  °C y  $\geq -10$  °C,  $0 \leq 0$  °C y  $\geq -5$  °C, o a menudo  $\leq 0$  °C y  $\geq -3$  °C.

Es decir, para la realización del procedimiento según la invención pueden conectarse en serie dos reactores de haz de tubos de dos zonas o fusionarse en un reactor de haz de tubos de cuatro zonas, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/36364, llevándose a cabo en la primera porción de dos zonas la oxidación de propeno y en la segunda porción de dos zonas la oxidación de acroleína según la invención.

Normalmente, en el segundo caso, entre los rellenos de catalizador en lecho fijo para las dos etapas de reacción se encuentra un relleno inerte. No obstante, también puede renunciarse a un relleno inerte intermedio de este tipo.

Naturalmente, la etapa de oxidación de propeno puede ser un reactor de haz de tubos de una zona aparte o fusionado con la etapa de oxidación de acroleína de un modo correspondiente.

- 5 La longitud de los tubos de reacción se corresponde en el caso de fusión a menudo con la suma de las longitudes de los reactores de haz de tubos sin fusionar.

La proporción de propeno en la mezcla gaseosa de reacción de partida para la etapa de reacción precedente al procedimiento según la invención puede ser, a este respecto, por ejemplo, de valores del 15 % en volumen, habitualmente del 5 al 12 % en volumen o del 5 al 8 % en volumen (en cada caso respecto al volumen total).

- 10 A menudo se lleva a cabo el procedimiento precedente la procedimiento según la invención a una relación volumétrica de propeno : oxígeno : gases indiferentes (incluido vapor de agua) en la mezcla de reacción gaseosa de partida de 1 : (1,0 a 3,0) : (5 a 25), preferentemente de 1 : (1,4 a 2,3) : (10 a 15). Normalmente el gas indiferente (inerte) está constituido en al menos el 20 % de su volumen por nitrógeno molecular. No obstante, también puede estar constituido en  $\geq 30$  % en volumen, o en  $\geq 40$  % en volumen, o en  $\geq 50$  % en volumen, o en  $\geq 60$  % en volumen, o en  $\geq 70$  % en volumen, o en  $\geq 80$  % en volumen, o en  $\geq 90$  % en volumen, o en  $\geq 95$  % en volumen por nitrógeno molecular (generalmente deberían ser en el presente documento gases de dilución inertes que reaccionan en un único paso a través de la etapa de reacción correspondiente en menos del 5 %, preferentemente en menos del 2 %; estos son además de nitrógeno molecular, por ejemplo, gases tales como propano, etano, metano, pentano, butano, CO<sub>2</sub>, CO, vapor de agua y/o gases nobles). Naturalmente, el gas de dilución inerte en el procedimiento precedente al procedimiento de la invención también está constituido en hasta el 50 % en moles, o hasta el 75 % en moles y más por propano. El componente del gas de dilución también puede ser gas de circuito, tal como se conserva después de la separación del ácido acrílico de la mezcla gaseosa de producto del procedimiento según la invención.

- 20 Como catalizadores para una oxidación de propeno catalítica en fase gaseosa de este tipo se consideran especialmente aquellos del documento EP – A 15565, el documento EP – A 575897, el documento DE – A 19746210 y del documento DE – A 19855913.

- 25 La proporción de acroleína en la mezcla gaseosa de reacción de partida para el procedimiento según la invención puede ser, por ejemplo, de valores del 3 al 15 % en volumen, a menudo del 4 al 10 % en volumen o del 5 al 8 % en volumen (en cada caso respecto al volumen total). A menudo se realiza el procedimiento según la invención con una relación volumétrica presente en la mezcla gaseosa de reacción de partida de acroleína : oxígeno : vapor de agua : gas inerte (NI) de 1 : (1 a 3) : (0 a 20) : (3 a 30), preferentemente de 1 : (1 a 3) : (0,5 a 10) : (7 a 10).

- 30 Naturalmente, no obstante, se puede realizar el procedimiento según la invención también con una relación volumétrica presente en la mezcla de reacción gaseosa de partida de acroleína : oxígeno : vapor de agua : otros (NI) de 1 : (0,9 a 1,3) : (2,5 a 3,5) : (10 a 12).

- 35 En este punto debe indicarse que como masas activas para el relleno de catalizador en lecho fijo del procedimiento según la invención también son adecuadas las masas de óxido multimetálico del documento DE-A 10261186.

- 40 En general, la actividad específica de volumen entre dos zonas de relleno de catalizador en lecho fijo puede diferenciarse experimentalmente de un modo sencillo de modo que en condiciones límite idénticas (preferentemente las condiciones del procedimiento consideradas) a través de rellenos de catalizador en lecho fijo de la misma longitud, pero en cada caso correspondientes a la composición de la zona de relleno de catalizador en lecho fijo correspondiente, se conduzca la misma mezcla gaseosa de reacción de partida que contiene acroleína. La cantidad reaccionada más elevada de acroleína presenta la actividad específica de volumen más elevada.

- 45 Diseños adecuados según la invención de un reactor de haz de tubos de dos zonas para una etapa de oxidación parcial de propeno precedente a la etapa de reacción según la invención pueden obtenerse del modo siguiente (el diseño de los detalles de la construcción pueden realizarse tal como en las solicitudes de modelos de utilidad 202 19 277.6, 202 19 278.4 y 202 19 279.2 o en las solicitudes PCT PCT/EP02/14187, PCT/EP02/14188 o PCT/EP02/14189):

Tubos de contacto:

Material de los tubos de contacto: acero ferrítico;

Medidas de los tubos de contacto: por ejemplo, 3500 mm de longitud;

por ejemplo, 30 mm de diámetro exterior;

por ejemplo, 2 mm de espesor de pared;

Número de los tubos de contacto en el haz de tubos:

5 por ejemplo 30.000, o 28.000, o 32.000, o 34.000; adicionalmente hasta 10 termotubos (tal como se describen en los documentos EP-A 873 783 y EP-A 12 70 065), que se alimentan como los tubos de contacto (de tipo helicoidal que giran desde el exterior hacia el interior), por ejemplo de la misma longitud y espesor de pared, pero con un diámetro exterior de, por ejemplo, 33,4 mm y una termovaina centrada de, por ejemplo, 8 mm de diámetro exterior y , por ejemplo, 1 mm de espesor de pared;

Reactor (material como los tubos de contacto):

Recipiente con forma de cilindro de un diámetro interior de 6000 – 8000 mm;

Cubierta del reactor plaqueada con acero inoxidable del tipo 1,4541; espesor del plaqueado: algunos mm;

10 haz de tubos dispuestos en forma anular, por ejemplo con un espacio central libre;

diámetro del espacio libre central: por ejemplo 1000 – 2500 mm (por ejemplo 1200 mm, o 1400 mm, o 1600 mm, o 1800 mm, o 2000 mm, o 2200 mm, o 2400 mm);

15 distribución de tubos de contacto normalmente homogénea en haz de tubos (6 tubos adyacentes equidistantes por tubo de contacto), disposición en triángulo equilátero, distribución de tubos de contacto (distancia de los ejes centrales de tubos de contacto más cercanos entre sí: 35 – 45 mm, por ejemplo 36 mm, o 38 mm, o 40 mm, o 42 mm, o 44 mm);

20 los tubos de contacto están fijados herméticamente con sus extremos en suelos de tubos de contacto (suelo superior y suelo inferior, por ejemplo con un espesor de 100 – 200 mm) y desembocan en el extremo superior en una campana unida con el recipiente que presenta una entrada para la mezcla gaseosa de reacción de partida; una chapa de separación que se encuentra, por ejemplo, en la mitad de la longitud del tubo de contacto con un espesor de 20 – 100 mm divide el espacio del reactor simétricamente en dos zonas de reacción (zonas de temperatura) A' (zona superior) y B' (zona inferior); cada zona de reacción se divide mediante una placa de derivación en 2 secciones longitudinales equidistantes;

25 la placa de derivación presenta preferentemente una geometría de anillo; los tubos de contacto están fijados herméticamente ventajosamente a la chapa de separación; en las placas de derivación no están fijados herméticamente, de modo que la velocidad de corriente transversal de las masas fundidas salinas dentro de una zona sea lo más estable posible;

30 cada zona se abastece mediante una bomba de sal propia con masa fundida salina como portador de calor; la alimentación de la masa fundida salina se encuentra, por ejemplo, por debajo de la placa de derivación y la descarga se encuentra, por ejemplo, por encima de la placa de derivación;

de ambos circuitos de masa fundida salina se extrae, por ejemplo, una corriente parcial y, por ejemplo, se enfría en un intercambiador de calor conjunto o dos indirectos separados (producción de vapor);

35 en el primer caso la corriente de masa fundida salina enfriada se separa, se purifica con la corriente residual correspondiente y se conduce a presión mediante la bomba correspondiente al canal anular correspondiente, que distribuye la masa fundida salina a través del perímetro del recipiente, del reactor;

a través de la ventana que se encuentra en la camisa del reactor la masa fundida salina alcanza el haz de tubos; la afluencia se realiza, por ejemplo, en dirección radial al haz de tubos;

la masa fundida salina fluye en cada zona de la especificación de la placa de derivación siguiendo, por ejemplo, la sucesión

- 40 – del exterior al interior,  
– del interior al exterior,

alrededor de los tubos de contacto;

45 a través de la ventana que rodea el perímetro del recipiente se recoge la masa fundida salina en cada extremo de zona en un canal anular que rodea la camisa del reactor, para bombear inclusivamente refrigeración de corriente parcial en el circuito; a través de cada zona de reacción se conduce la masa fundida salina desde abajo hacia arriba.

50 La mezcla de reacción abandona el reactor de la etapa de reacción precedente a la etapa de reacción según la invención con una temperatura algunos grados superior a la temperatura de entrada del baño salino de esta reacción. La mezcla de reacción se enfría para el procesamiento convenientemente en un refrigerador posterior aparte, que está conectado posteriormente a este reactor, a de 220 °C a 280 °C, preferentemente de 240 °C a 260 °C.

El refrigerador posterior está generalmente unido con bridas por debajo del suelo de tubos inferior y está constituido normalmente por tubos con acero ferrítico. En los tubos del refrigerador posterior están incorporadas ventajosamente espirales de chapa de acero inoxidable interiormente, que pueden estar enroscadas parcial o totalmente, para mejorar la transmisión de calor.

5 Masa fundida salina:

Como masa fundida salina puede usarse una mezcla del 53 % en peso de nitrato de potasio, el 40 % en peso de nitrito de sodio y el 7 % en peso de nitrato de sodio; ambas zonas de reacción y el refrigerador posterior usan ventajosamente una masa fundida salina de la misma composición; la cantidad de sal bombeada en las zonas de reacción puede ser según la zona de aproximadamente 10000 m<sup>3</sup>/h.

10 Conducción de corriente:

la mezcla gaseosa de reacción de partida para la oxidación de propeno fluye convenientemente desde arriba hacia abajo a través del reactor, mientras que las masas fundidas salinas calentadas de forma diferente de las zonas individuales se transportan convenientemente desde abajo hacia arriba; la alimentación del tubo de contacto y del termotubo (de arriba a abajo), por ejemplo:

15 Sección 1: 50 cm de longitud

anillo de esteatita de geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) como relleno previo.

Sección 2: 140 cm de longitud

20 alimentación de catalizador con una mezcla homogénea del 30 % en peso de anillos de esteatita de geometría de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) y el 70 % en peso de catalizador completo procedente de la sección 3.

Sección 3: 160 cm de longitud

25 alimentación de catalizador con forma de anillo (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro exterior x longitud x diámetro interior) de catalizador completo según el ejemplo 1 del documento DE-A 10046957 (estequiometría:  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2 \text{WO}_3]_{0,5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94} \text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$ ).

Según la invención, los diseños adecuados de un reactor de haz de tubos de dos zonas para la etapa de reacción de acroleína según la invención pueden lograrse del modo siguiente:

30 Todo tal como en el reactor de haz de tubos de dos zonas para la etapa de reacción de propeno. El espesor del suelo de tubos de contacto superior e inferior es, no obstante, a menudo de 100 – 200 mm, por ejemplo de 110 mm, o 130 mm, o 150 mm, o 170 mm, o 190 mm.

35 El refrigerador posterior se suprime; en su lugar desembocan los tubos de contacto con su abertura inferior en una campana unida al extremo inferior con el recipiente con salida para la mezcla gaseosa de producto; la zona de reacción superior es la zona A y la zona de reacción inferior es la zona de reacción B. Entre la salida del "refrigerador posterior" y la entrada del "reactor para la etapa de reacción según la invención" está presente convenientemente una posibilidad de alimentación para aire comprimido.

La alimentación del tubo de contacto y del termotubo (de arriba a abajo) puede ser, por ejemplo, del modo siguiente:

Sección 1: 20 cm de longitud

anillo de esteatita de geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) como relleno previo.

40 Sección 2: 90 cm de longitud

alimentación de catalizador con una mezcla homogénea del 30 % en peso de anillos de esteatita de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) y el 70 % en peso de catalizador de carcasa procedente de la sección 4.

Sección 3: 50 cm de longitud

45 alimentación de catalizador con una mezcla homogénea del 20 % en peso de anillos de esteatita de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) y el 80 % en peso de catalizador de carcasa procedente de la sección 4.

Sección 4: 190 cm de longitud

## ES 2 545 257 T3

alimentación de catalizador con forma de anillo (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro exterior x longitud x diámetro inferior) de catalizador de carcasa según el ejemplo 5 del documento DE-A 10046928 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ ).

5 Como alternativa, la alimentación del tubo de contactor y el termotubo para la etapa de propeno (de arriba a abajo) puede tener también la forma de:

Sección 1: 50 cm de longitud

anillo de esteatita de geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) como relleno previo.

Sección 2: 300 cm de longitud

10 alimentación de catalizador con forma de anillo (5 mm x 3 mm x 2 mm = diámetro exterior x longitud x diámetro inferior) de catalizador completo según el ejemplo 1 del documento DE-A 10046957 (estequiometría:  $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0,5} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,6}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1$ ).

Como alternativa, la alimentación del tubo de contactor y el termotubo para la etapa de acroleína (de arriba a abajo) puede tener también la forma de:

15 Sección 1: 20 cm de longitud

anillo de esteatita de geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) como relleno previo.

Sección 2: 140 cm de longitud

20 alimentación de catalizador con una mezcla homogénea del 25 % en peso de anillos de esteatita de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) y el 75 % en peso de catalizador de carcasa procedente de la sección 3.

Sección 3: 190 cm de longitud

25 alimentación de catalizador con forma de anillo (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro exterior x longitud x diámetro inferior) de catalizador de carcasa según el ejemplo 5 del documento DE-A 10046928 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ ).

En todas las alimentaciones de la etapa de propeno mencionadas puede también reemplazarse el catalizador completo del ejemplo 1 del documento DE-A 10046957 por:

- 30 a) un catalizador según el ejemplo 1 c del documento EP-A 15565 o un catalizador producido según este ejemplo, que, no obstante, presenta la masa activa  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10 \text{SiO}_2$ ;
- b) ejemplo N° 3 del documento DE-A 19855913 como catalizador completo de cilindro hueco de geometría de 5 mm x 3 mm x 2 mm o de 5 mm x 2 mm x 2 mm;
- c) óxido multimetálico II – catalizador completo según el ejemplo 1 del documento DE-A 19746210;
- 35 d) uno de los catalizadores de carcasa 1, 2 y 3 del documento DE-A 10063162, pero para un mismo espesor de carcasa aplicado sobre anillos de soporte de geometría de 5 mm x 3 mm x 1,5 mm o de 7 mm x 3 mm x 1,5 mm;
- e) un catalizador de carcasa según los ejemplos de realización del documento DE-A 19815281, pero para un mismo espesor de carcasa aplicado sobre anillos de soporte de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm, o de 8 mm x 6 mm x 4 mm (siempre diámetro exterior x longitud x diámetro interior).

40 En el listado indicado anteriormente se usa como material de soporte preferentemente esteatita de la empresa CeramTec (tipo: C220).

En todas las alimentaciones de etapa de acroleína según la invención mencionadas anteriormente puede reemplazarse el catalizador de carcasa según el ejemplo se preparación 5 del documento DE-A 10046928 por:

- a) catalizador de carcasa S1 o S7 del documento DE-A 4442346 con una proporción de masa activa del 27 % en peso y un espesor de carcasa de 230  $\mu\text{m}$ ;
- 45 b) un catalizador de carcasa según los ejemplos 1 a 5 del documento DE-A 19815281, pero aplicado sobre un anillo de soporte de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm con una proporción de masa activa del 20 % en peso;

c) catalizador de carcasa con masa activa de dos fases de estequiometría ( $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Q}_x$ ) ( $\text{CuMo}_{0,5}\text{W}_{0,6}\text{O}_4$ )<sub>1,6</sub>, producido según el documento DE-A 19736105 y con una proporción de masa activa del 20 % en peso aplicada sobre el soporte de 7 mm x 3 mm x 4 mm mencionado anteriormente.

Además, el relleno de catalizador en lecho fijo para la etapa de oxidación de propeno y el relleno de catalizador en lecho fijo para la etapa de oxidación de acroleína según la invención se eligen (por ejemplo mediante dilución con, por ejemplo, material inerte) de modo que la diferencia de temperatura entre el máximo de punto caliente de la mezcla gaseosa de reacción en las zonas de reacción individuales y la temperatura correspondiente de la zona de reacción no sobrepase generalmente 80 °C. Por lo general, esta diferencia de temperatura es ≤ 70 °C, a menudo es de 20 a 70 °C, preferentemente esta diferencia de temperatura es pequeña. Además, estos rellenos de catalizador en lecho fijo, por motivos de seguridad, se eligen de un modo conocido por el experto (por ejemplo mediante dilución con, por ejemplo, material inerte), de modo que la "sensibilidad de temperatura máxima a la sal" según la definición del documento EP-A 1106598 sea ≤ 9 °C, o ≤ 7 °C, o ≤ 5 °C, o ≤ 3 °C.

El refrigerador posterior y el reactor para la etapa de reacción de acroleína están conectados por un tubo de unión cuya longitud es inferior a 25 m.

El orden de los reactores descritos y todos los otros ordenes de reactores y alimentaciones descritos en el presente documento con catalizador en lecho fijo pueden también operarse a cargas elevadas de propeno o de acroleína tal como se describe en los documentos WO 01/36364, DE-A 19927624, DE-A 19948248, DE-A 19948523, DE-A 19948241, DE-A 19910506, DE-A 10302715 y EP-A 1106598.

Preferentemente, pueden operarse las zonas de reacción A', B' o A, B, a este respecto, que presentan las temperaturas recomendadas en el presente documento, no obstante, de modo que la segunda zona de reacción correspondiente, según las enseñanzas de los documentos anteriores, presente una temperatura más elevada que la primera zona de reacción correspondiente. La temperatura de punto caliente en la segunda zona de reacción correspondiente es preferentemente siempre inferior a la de la primera zona de reacción correspondiente.

En las cargas de acroleína según la invención se obtiene como resultado, no obstante, con el modo de procedimiento según la invención una selectividad de formación de ácido acrílico aumentada con respecto a un modo de procedimiento recomendado para cargas de acroleína elevadas.

En los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes, así como en la disposición de reactores anterior pueden reemplazarse en la etapa de reacción de acroleína los cuerpos moldeados de dilución con forma de anillo y los cuerpos moldeados de catalizador con forma de anillo también por cuerpos moldeados de dilución esféricos y cuerpos moldeados de catalizador esféricos (en cada caso con un radio de 2 a 5 mm y con una proporción de masa activa del 10 al 30 % en peso, a menudo del 10 al 20 % en peso). Lo dicho con respecto a la operación en caso de cargas elevadas de acroleína según las etapas anteriores mantiene, a este respecto, su validez.

#### Ejemplos y ejemplos comparativos

Un tubo de reacción (acero V2A; 30 mm de diámetro exterior, 2 mm de espesor de pared, 26 mm de diámetro interior, longitud: 350 cm, así como un termotubo centrado en el medio del tubo de reacción (4 mm de diámetro exterior) para recoger un termoelemento con el que pueda determinarse la temperatura en el tubo de reacción a lo largo de la totalidad de su longitud) se alimenta de arriba a abajo del modo siguiente:

Sección 1: 20 cm de longitud

anillo de esteatita de geometría de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) como relleno previo.

Sección 2: 90 cm de longitud

alimentación de catalizador con una mezcla homogénea del 30 % en peso de anillos de esteatita de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) y el 70 % en peso de catalizador de carcasa procedente de la sección 4.

Sección 3: 50 cm de longitud

alimentación de catalizador con una mezcla homogénea del 20 % en peso de anillos de esteatita de geometría de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diámetro exterior x longitud x diámetro interior) y el 80 % en peso de catalizador de carcasa procedente de la sección 4.

Sección 4: 190 cm de longitud

alimentación de catalizador con forma de anillo (7 mm x 3 mm x 4 mm = diámetro exterior x longitud x diámetro interior) de catalizador de carcasa según el ejemplo 5 del documento DE-A 10046928 (estequiometría:  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_x$ ).

## ES 2 545 257 T3

De arriba a abajo se termostatan los primeros 175 cm por medio de un baño salino A bombeado a contracorriente. Los segundos 175 cm se termostatan por medio de un baño salino B bombeado en contracorriente.

Oxidación en fase gaseosa:

5 El tubo de reacción descrito anteriormente se alimenta en continuo con una mezcla de partida de reacción de la composición siguiente, variándose el carga y la termostatación del tubo de reacción:

- 5,5 % en volumen de acroleína,
- 0,3 % en volumen de propeno,
- 6,0 % en volumen de oxígeno molecular,
- 0,4 % en volumen de CO,
- 10 0,8 % en volumen de CO<sub>2</sub>,
- 9,0 % en volumen de agua y
- 78,0 % en volumen de nitrógeno,

La mezcla gaseosa de reacción se hace pasar a través del tubo de reacción de arriba a abajo.

La presión en la entrada del tubo de reacción varía en función de la carga de acroleína entre 160 y 210 kPa.

15 De la mezcla gaseosa de reacción se recoge en la salida del tubo de reacción una pequeña muestra para el análisis por cromatografía de gases. Al final de la zona de reacción A se encuentra también un sitio de análisis.

Los resultados en función de las cargas y las temperaturas del baño salino se muestran en la tabla siguiente (la letra E en paréntesis significa ejemplo y la letra C en paréntesis significa ejemplo comparativo).

$T_A, T_B$ , representan las temperaturas de los baños salinos bombeados a las zonas de reacción A y B.

20  $U_{AA}$  es la reacción de la acroleína en el final de la zona de reacción A en % en moles.

$U_{AB}$  es la reacción de la acroleína en el final de la zona de reacción B en % en moles.

$S_{AA}$  es la selectividad de la formación de ácido acrílico en la mezcla gaseosa de producto con respecto a la acroleína sin reaccionar en % en moles.

25  $T^{\max A}, T^{\max B}$  representan la temperatura más elevada de la mezcla gaseosa de reacción dentro de las zonas de reacción A y B en °C.

Tabla

Carga de acroleína (NI/l·h)	$T^A$	$T^B$	$T^{\max A}$	$T^{\max B}$	$U_{AA}$	$U_{AB}$	$S^{AA}$
106 (E)	260	260	302	276	80,7	99,3	95,4
108 (E)	262	259	312	275	84,8	99,3	95,8
104 (C)	257	262	285	291	64,0	99,3	94,9
152 (C)	263	269	303	287	78,8	99,3	95,8
147 (C)	257	278	278	310	61,3	99,3	95,0

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de oxidación parcial en fase gaseosa catalizada de forma heterogénea de acroleína para dar ácido acrílico, en el que se conduce una mezcla de partida de gas de reacción que contiene acroleína, oxígeno molecular y al menos un gas inerte, que está constituido en al menos el 20 % de su volumen por nitrógeno molecular, que contiene el oxígeno molecular y la acroleína en una relación molar de  $O_2 : C_3H_4O \geq 0,5$ , a una etapa de reacción a través de un relleno de catalizador en lecho fijo, que está dispuesta en dos zonas de reacción A, B dispuestas espacialmente consecutivas, siendo la temperatura de la zona de reacción A una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y la temperatura en la zona de reacción B también una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C, y cuya masa activa es al menos un óxido multimetálico que contiene los elementos Mo y V, de modo que la zona de reacción A se extienda hasta una reacción de la acroleína del 45 al 85 % en moles y en un único paso de la mezcla de partida de gas de reacción a través de la totalidad del relleno de catalizador en lecho fijo la reacción de la acroleína sea  $\geq 90$  % en moles y la selectividad de la formación de ácido acrílico, con respecto a la acroleína reaccionada, sea  $\geq 90$  % en moles, correspondiendo la sucesión temporal en la que la mezcla de partida de gas de reacción atraviesa las zonas de reacción a la sucesión alfabética de las zonas de reacción, que **está caracterizado porque**
- 5
- 10
- 15
- a) la carga del relleno de catalizador en lecho fijo con la acroleína contenida en la mezcla de partida de gas de reacción es  $\leq 125$  NI de acroleína/l de relleno de catalizador en lecho fijo h y  $\geq 70$  NI de acroleína/l de relleno de catalizador en lecho fijo h,
- 20
- b) la actividad específica del volumen del relleno de catalizador en lecho fijo en la dirección de la corriente de la mezcla gaseosa de reacción a través del relleno de catalizador en lecho fijo es constante o al menos aumenta una vez, y
- c) la diferencia  $T^{\max A} - T^{\max B}$ , constituida por la temperatura más alta,  $T^{\max A}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción A y la temperatura más alta,  $T^{\max B}$ , que presenta la mezcla gaseosa de reacción dentro de la zona de reacción B es  $\geq 0$  °C.
- 25
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la diferencia  $T^{\max A} - T^{\max B}$  es  $\geq 0$  °C y  $\leq 75$  °C.