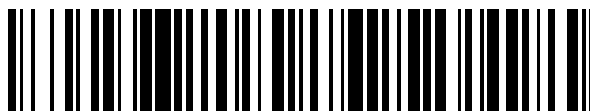


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 074**

51 Int. Cl.:

C07C 45/35 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
F28D 7/16 (2006.01)
F28D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2003 E 11160182 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2361899**

54 Título: **Método de oxidación catalítica en fase de vapor que usa un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular**

30 Prioridad:

11.01.2002 JP 2002004636
14.02.2002 JP 2002036460
14.03.2002 JP 2002069820
09.04.2002 JP 2002105924

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YADA, SHUHEI;
HOSAKA, HIROCHIKA;
GORIKI, MASAYASU y
JINNO, KIMIKATSU

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 547 074 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de oxidación catalítica en fase de vapor que usa un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de oxidación catalítica en fase de vapor que usa un reactor multitubular aplicado a un método de producción de (met)acroleína y/o ácido (met)acrílico por oxidación de propileno, propano, isobutileno, isobutanol o t-butanol con un gas que contiene oxígeno molecular.

10

Técnica anterior

Un reactor multitubular convencional está equipado con una pluralidad de tubos de reacción que tienen un catalizador empaquetado en los mismos y una pluralidad de deflectores en el interior de una carcasa para alimentar y hacer circular en el interior de la carcasa un fluido para la retirada de calor (denominado en lo sucesivo en el presente documento "medio térmico") introducido en el interior de la carcasa. Un gas materia prima alimentado en el interior de los tubos de reacción reacciona en presencia del catalizador en el interior de los tubos de reacción, generando de ese modo calor de reacción. El calor de reacción se retira mediante un medio térmico que circula en el interior de la carcasa.

20

Cuando las diferencias de volúmenes internos entre la pluralidad de tubos de reacción equipados en el interior de la carcasa son grandes, las cantidades de catalizador empaquetado en el interior de los tubos de reacción son irregulares y se produce dispersión. Como resultado, un caudal del gas materia prima alimentado o un tiempo de retención difiere entre los tubos de reacción, surgiendo de ese modo un factor que produce una reducción de rendimiento de un producto objetivo y una reducción en la vida del catalizador. Además, se puede formar un sitio localizado de temperatura anormalmente alta (punto caliente) en los tubos de reacción que provoca una reacción fuera de control, causando de ese modo un problema de inhibición de la operación continua.

25

Además, en un reactor multitubular provisto de deflectores, el medio térmico no fluye nada en la parte donde se fijan entre sí los deflectores y los tubos de reacción cuando los deflectores y los tubos de reacción se fijan mediante soldadura, bridas o similares. También existe un reactor en el que las paredes externas de los tubos de reacción y los deflectores no se fijan, pero la cantidad de medio térmico que fluye a través de este espacio es limitada. Los siguientes problemas surgen en un método de oxidación catalítica en fase de vapor que usa un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo como se ha descrito anteriormente.

35

Se produce un estado de escasa retirada de calor en los tubos de reacción en una parte en la que el flujo del medio térmico es insuficiente en el interior de la carcasa. Se puede formar una zona localizada de temperatura anormalmente alta (punto caliente) en los tubos de reacción que se encuentran en un estado de escasa retirada de calor, dando como resultado posiblemente una reacción fuera de control. Además, una reacción puede no quedar fuera de control, pero surgen problemas que incluyen facilidad de obstrucción de los tubos de reacción, reducción de rendimiento del producto de reacción gaseoso, deterioro de la vida del catalizador, e inhibición de una operación estable durante un período de tiempo prolongado.

40

Se han propuesto numerosos métodos de supresión de la formación de puntos calientes para el reactor multitubular que se usa en una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor. Por ejemplo, el documento JP 08-092147 A divulga un método para proporcionar una temperatura uniforme del medio térmico: estableciendo un sentido de flujo de un gas reactante guiado hacia un reactor y el del medio térmico del interior de una carcasa a contracorriente; permitiendo que el medio térmico fluya además de forma ascendente y serpenteante usando deflectores; y ajustando las diferencias de temperatura del medio térmico desde el puerto de entrada al reactor al puerto de salida del mismo dentro de 2 a 10 °C o inferior.

50

El reactor multitubular consiste generalmente en una pluralidad de tubos (haz) dispuestos verticalmente, y de ese modo un flujo de fluido de proceso puede fluir de forma ascendente o descendente permitiendo que el fluido de proceso fluya desde la parte superior o la parte inferior del reactor. También se puede alimentar el medio térmico a la carcasa desde la parte superior o la parte inferior del mismo.

55

Por lo tanto, el reactor multitubular se clasifica en dos tipos similares a una carcasa general y un intercambiador térmico de tubos: un tipo de corriente coincidente que permite que el fluido del proceso y el medio térmico fluyan en el mismo sentido; y un tipo a contracorriente que permite que el fluido del proceso y el medio térmico fluyan en sentidos opuestos.

60

Además, el reactor multitubular se puede clasificar en los siguientes tipos considerando los sentidos de los fluidos: 1) un tipo de corriente coincidente de fluido de proceso de flujo descendente/medio térmico de flujo descendente; 2) un tipo de corriente coincidente de fluido de proceso de flujo ascendente/medio térmico de flujo ascendente; 3) un tipo a contracorriente de fluido de proceso de flujo ascendente/medio térmico de flujo descendente; y 4) un tipo a contracorriente de fluido de proceso de flujo descendente/medio térmico de flujo descendente.

65

En el documento JP 2000-093784 se propone un método para suprimir la formación de puntos calientes: permitiendo que un gas materia prima y un medio térmico fluya en corriente coincidente descendente; y previniendo un depósito de gas exento de medio térmico. Además, el método permite un intercambio de un catalizador en una proximidad del puerto de entrada de capa de catalizador solo donde se deteriora con mayor facilidad: alimentando el gas materia prima desde un parte superior de un reactor; y permitiendo que el gas materia prima fluya de forma descendente en el interior de la capa de catalizador de los tubos de reacción.

Sin embargo, el medio térmico y el fluido de proceso se mueven en corriente coincidente de acuerdo con el método, y la temperatura del gas en la parte del puerto de salida del reactor aumenta. De ese modo, el método tiene el fallo de que la alta concentración de un producto de (met)acroleína causa fácilmente una reacción de autooxidación (reacción de autólisis).

Además, con respecto al flujo ascendente, en un método que permite que el fluido de proceso y el medio térmico fluyan en corriente coincidente, es decir, en el mismo sentido, la temperatura del medio térmico aumenta con el calor de reacción. De ese modo, la alta temperatura en el puerto de salida del proceso causa la autooxidación en el puerto de salida con mayor facilidad. La reacción de autooxidación da como resultado los problemas de la reacción de combustión del producto, avería del equipo debido al aumento de temperatura y reducción del rendimiento.

Se ha propuesto un método para prevenir la autooxidación con el fin de prevenir el aumento de temperatura, proporcionando una zona de refrigeración o intercambiador de calor corriente abajo de la parte de reacción para disminuir la temperatura del gas. Sin embargo, en corriente coincidente, la temperatura del medio térmico en la proximidad del puerto de salida del reactor y la temperatura del gas de proceso en una parte del puerto de salida son elevadas. De ese modo, la cantidad de retirada de calor aumenta y la parte de refrigeración (zona de refrigeración e intercambiador de calor) aumenta, produciéndose de este modo desventajas desde el punto de vista del coste.

Además, incluso si no se produce una reacción de autooxidación significativa, la reacción de autooxidación está causada por una parte de un producto y surge el problema de la reducción del rendimiento del producto objetivo en su totalidad.

Además, en un reactor de tipo carcasa-tubo en el que circula un medio térmico que es sólido a temperatura normal, existe la necesidad de mantener el medio térmico a la temperatura del punto de solidificación o superior para asegurar la fluidez del mismo para que el medio térmico circule en el interior del reactor.

El documento JP 2001-310123 A divulga un método de puesta en marcha de reactor para un reactor multitubular que tiene tubos de reacción, un puerto de introducción de un fluido que fluye por el exterior de los tubos de reacción y un puerto de descarga del mismo para retirar el calor generado en el interior de los tubos de reacción, caracterizándose el método por incluir: calentamiento de los tubos de reacción por introducción de un gas que tiene una temperatura de 100 a 400 °C en los tubos de reacción; y circulación de un medio térmico calentado a través del exterior de los tubos de reacción. Además, se selecciona un gas que no proporciona ningún efecto cuando se mezcla con el catalizador empaquetado en los tubos de reacción o con un gas materia prima (tal como aire) como el gas introducido en los tubos de reacción.

El documento EP 1 080 780 A1 divulga un reactor para la oxidación catalítica en fase gaseosa donde se elimina la aparición de puntos calientes. Los tubos de reacción se disponen de forma uniforme en los orificios formados en placas deflectoras de tipo rosca y se forma un espacio vacío desprovisto de la configuración de los tubos de reacción en el centro de la carcasa. Esto permite producir ácido (met)acrílico y/o (met)acroleína con una baja energía mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de gas que contiene propileno o isobutileno.

El documento EP 1 097 745 A1 divulga un reactor para la oxidación catalítica en fase gaseosa de tipo carcasa y tubo, en el que se disminuye básicamente la fuga entre una cámara superior y una inferior al ajustar firmemente los tubos de reacción al escudo y formar una junta de expansión alrededor de la periferia de cada una de las cámaras.

Sin embargo, se introduce un gran volumen de gas a alta temperatura en los tubos de reacción de acuerdo con el método mencionado anteriormente, cambiando de ese modo un estado de oxidación de catalizador. Por lo tanto, se pueden ver afectadas la actividad y selectividad catalíticas, dando como resultado posiblemente una reducción del rendimiento o una reducción en la vida del catalizador.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de oxidación catalítica en fase de vapor que comprende: usar un reactor multitubular; hacer circular un medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción; y alimentar un gas materia prima de reacción en el interior de los tubos de reacción empaquetados con un catalizador para obtener un gas producto de reacción, en el que se puede prevenir eficazmente la formación de puntos calientes, los tubos de reacción no se obstruyen, el rendimiento de gas producto de reacción es elevado, la vida del catalizador es prolongada y se puede llevar a cabo una operación estable durante un periodo de tiempo

prolongado.

La presente invención proporciona un método de oxidación catalítica en fase de vapor (en lo sucesivo en el presente documento también denominado "primer método de oxidación catalítica en fase de vapor") representado por los siguientes apartados (7) a (10) para solucionar el objetivo de la presente invención.

(7) Un método de oxidación catalítica en fase de vapor que comprende: usar un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que tiene una pluralidad de tubos de reacción y deflectores conectados a los tubos de reacción a través de sitios de conexión para cambiar la ruta del flujo del medio térmico que fluye en el exterior de los tubos de reacción; hacer circular el medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción; alimentar un gas materia prima de reacción en el interior de los tubos de reacción empaquetados con un catalizador para obtener un gas producto de reacción, en el que el método comprende establecer unas especificaciones de empaquetado del catalizador en los tubos de reacción de modo que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción no se localizan en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción proporcionando al menos dos capas de catalizador que tienen diferentes especificaciones de empaquetado del catalizador en un tubo de reacción y en el que el tubo de reacción tiene una pluralidad de zonas de reacción, transfiriéndose los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador longitudinalmente a lo largo del tubo de reacción mediante el cambio de las longitudes de las zonas de reacción.

(9) El método de oxidación catalítica en fase de vapor de acuerdo con el apartado anterior (7), en el que los apartados para establecer las especificaciones de empaquetado del catalizador comprenden un tipo de catalizador, una cantidad de catalizador, una forma del catalizador, un método para diluir el catalizador y longitudes de las zonas de reacción.

(10) El método de oxidación catalítica en fase de vapor de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores (7) a (9), en el que el método comprende oxidar propano, propileno, y/o isobutileno con oxígeno molecular mediante el método de oxidación catalítica en fase de vapor para producir ácido (met)acrílico.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá la presente invención con mayor detalle.

<Reactor multitubular, no parte de la presente invención>

Un reactor multitubular es un reactor multitubular equipado con una pluralidad de tubos de reacción en el interior de una carcasa del reactor multitubular, seleccionándose la pluralidad de tubos de reacción entre tubos que tienen el mismo diámetro externo nominal y el mismo grosor de pared nominal, una tolerancia de diámetro externo de $\pm 0,62\%$ y una tolerancia de grosor de pared de un $+19\%$ a un -0% , de forma particularmente preferente una tolerancia de diámetro externo de $\pm 0,56\%$ y una tolerancia de grosor de pared de un $+17\%$ a un -0% . El reactor multitubular se usa de forma adecuada en la oxidación de propileno, propano, isobutileno, isobutanol o t-butanol con un gas que contiene oxígeno molecular.

En el reactor multitubular, la expresión "el mismo diámetro externo nominal y el mismo grosor de pared nominal" significa que "en un tubo de reacción, el diámetro externo nominal y el diámetro externo real son básicamente iguales y el grosor de pared nominal y el grosor de pared real son básicamente iguales". Además, el intervalo de tolerancia mencionado anteriormente se define como el intervalo que representa básicamente el mismo". Las dimensiones reales del tubo de reacción se pueden medir por medio de un método conocido convencionalmente. Las dimensiones pueden adoptar el valor medido en una posición dada o el valor promedio de una pluralidad de valores medidos.

Se describirá un resumen del reactor multitubular en referencia a la Figura 1.

El número de referencia 2 representa una carcasa del reactor multitubular, y la carcasa 2 comprende los tubos de reacción 1a, 1b y 1c empaquetados cada uno con un catalizador, fijándose los tubos de reacción mediante tanto una placa de tubo inferior 5b como una placa de tubo superior 5a.

Los tubos de reacción 1a, 1b y 1c tienen cada uno un diámetro interior de aproximadamente 20 a 40 mm Φ , un grosor de pared de 1 a 2 mm y una longitud de 3.000 a 6.000 mm. Se usa tubo de acero al carbono o tubo de acero inoxidable como material para cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c.

El número total de tubos de reacción 1a, 1b y 1c equipados en el interior de la carcasa 2 varía dependiendo de la cantidad de producción de un producto objetivo pero es por lo general de 1000 a 30.000. La disposición de los tubos varía dependiendo de los tamaños del diámetro externo de los tubos de reacción, pero los tubos de reacción se equipan en el interior de la carcasa a intervalos de 5 a 50 mm para establecer una disposición cuadrada o una disposición en triángulo equilátero.

La disposición en triángulo equilátero anterior se usa a menudo debido a que la disposición puede aumentar el número de tubos de reacción 1a, 1b y 1c equipados en el interior del reactor por unidad de área.

La tolerancia de diámetro externo y la tolerancia de grosor de pared de cada uno de los tubos de reacción son mucho más rigurosas que la tolerancia de JIS o de ASTM, y se usan tubos tales que satisfagan las tolerancias rigurosas.

5 Es decir, cada uno de los tubos de reacción se selecciona de forma deseable entre productos de tubo que tienen el mismo diámetro externo nominal y el mismo grosor de pared nominal, una tolerancia de diámetro externo de $\pm 0,62\%$ y una tolerancia de grosor de pared de un $+19\%$ a un -0% , de forma particularmente preferente una tolerancia de diámetro externo de $\pm 0,56\%$ y una tolerancia de grosor de pared de un $+17\%$ a un -0% . En el reactor
10 multitubular, todos los tubos de reacción equipados en el interior del reactor multitubular satisfacen preferentemente las condiciones anteriores. Sin embargo, es suficiente que al menos un 95% , más preferentemente al menos un 99% de los tubos satisfagan las condiciones anteriores.

15 La carcasa 2 tiene, en sus extremos superior e inferior, las partes de puerto de entrada y puerto de salida 4a y 4b para un gas materia prima Rg para una reacción, y el gas materia prima Rg fluye a través de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c en un sentido de flujo ascendente o descendente a través de las partes de puerto de entrada y puerto de salida 4a y 4b para el gas materia prima dispuesto en los extremos superior e inferior del reactor. El sentido de flujo del gas materia prima no se limita de forma particular, pero es más preferentemente un flujo descendente.

20 Además, se dispone un tubo con forma de anillo 3a para la introducción de un medio térmico Hm en la periferia externa de la carcasa 2. El medio térmico Hm presurizado mediante una bomba de circulación 7 se introduce en la carcasa 2 a través del tubo con forma de anillo 3a.

25 El medio térmico Hm introducido en la carcasa 2 fluye de forma ascendente mientras cambia su sentido de flujo según se indica mediante las flechas debido a los deflectores 6a, 6b y 6a equipados en el interior de la carcasa 2. Durante este periodo, el medio térmico Hm contacta con las superficies externas de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c para retirar el calor de reacción, y a continuación vuelve a la bomba de circulación 7 a través del tubo en forma de anillo 3a dispuesto en la periferia externa de la carcasa 2.

30 Parte del medio térmico Hm que absorbe el calor de reacción fluye hacia un tubo de descarga 8b dispuesto en una parte superior de la bomba de circulación 7 para refrigerarse mediante un intercambiador de calor (no se muestra). A continuación, el medio térmico se succiona de nuevo en la bomba de circulación 7 a través de un tubo de alimentación de medio térmico 8a que se introduce en la carcasa 2.

35 La temperatura del medio térmico Hm introducido en la carcasa 2 se controla ajustando la temperatura o la cantidad de flujo del medio térmico que fluye desde el tubo de alimentación de medio térmico 8a. Además, la temperatura del medio térmico Hm se mide con un termómetro 14 insertado en el lateral del puerto de entrada del tubo con forma de anillo 3a.

40 Una placa de cuerpo interno de cada uno del tubo con forma de anillo 3a y el tubo con forma de anillo 3b está equipada con una placa rectificadora de flujo (no se muestra) para minimizar la distribución del caudal del medio térmico en un sentido circunferencial. Se usa una placa porosa o una placa con hendiduras para la placa rectificadora de flujo. La placa rectificadora de flujo se dispone de forma tal que se introduce la misma cantidad de flujo del medio térmico Hm en la carcasa 2 con el mismo caudal desde la circunferencia completa cambiando el área
45 de apertura de la placa porosa o cambiando los intervalos de las hendiduras.

Además, la temperatura en el interior del tubo con forma de anillo 3a, preferentemente la temperatura en el interior de cada uno de los tubos con forma de anillo 3a y 3b, se puede monitorizar con una pluralidad de termómetros 15 dispuestos a intervalos regulares a lo largo de la circunferencia que se muestra en la Figura 4.

50 Por lo general, se equipan de 1 a 5 deflectores en el interior de la carcasa 2. En la Figura 1, se equipan 3 deflectores (6a, 6b y 6a) en el interior de la carcasa 2. La presencia de esos deflectores hace que el flujo del medio térmico Hm en la carcasa 2 se centre en la parte central desde la parte periférica externa de la carcasa 2, para fluir de forma ascendente a través de una abertura del deflector 6a hacia la parte periférica externa mientras cambia su sentido, y
55 a continuación alcanzar la pared interna de la carcasa 2.

A continuación, el medio térmico Hm cambia su sentido de nuevo para converger con la parte central mientras fluye de forma ascendente a través de una separación entre la pared interna de la carcasa 2 y la periferia externa del deflector 6b. Finalmente, el medio térmico Hm fluye de forma ascendente a través de una abertura del deflector 6a hacia la periferia externa a lo largo de la cara inferior de la placa de tubo superior 5a en la carcasa 2 para introducirse en el tubo con forma de anillo 3b. Después de esto, el medio térmico Hm se succiona en la bomba de
60 circulación 7 para circular de nuevo en la carcasa 2.

La estructura específica de un deflector puede ser una cualquiera de un deflector no circular de tipo segmento
65 mostrado en la Figura 2 y un deflector de tipo disco mostrado en la Figura 3.

Ambos tipos de deflectores tienen la misma relación entre el sentido de flujo de un medio térmico y el eje de un tubo de reacción.

El deflector 6a tiene su periferia externa en la pared interna de la carcasa 2 y tiene una abertura alrededor de su centro. Además, la periferia externa del deflector 6b es más pequeña que la circunferencia de la pared interna de la carcasa 2 de modo que se forma una separación entre la periferia externa del deflector 6b y la pared interna de la carcasa 2.

El medio térmico cambia su sentido en cada abertura y separación mientras se mueve de forma ascendente y el caudal cambia.

Los termómetros 11 se equipan en el interior de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c, que se equipan en el interior de la carcasa 2. Se transmiten señales desde los termómetros del exterior de la carcasa 2 para medir la distribución de temperatura de una capa de catalizador empaquetada en el interior de un tubo de reacción en un sentido axial del tubo de reacción.

Se insertan una pluralidad de termómetros 11 en los tubos de reacción 1a, 1b y 1c para medir las temperaturas en de 2 a 20 puntos en un sentido axial.

Los tubos de reacción 1a, 1b y 1c equipados en el interior de la carcasa 2 se dividen mediante los 3 deflectores 6a, 6b y 6c, y se clasifican en 3 tipos dependiendo de la relación con el sentido de flujo del medio térmico Hm.

Es decir, el tubo de reacción 1a está conectado al deflector 6b. Por lo tanto, el sentido de flujo del medio térmico Hm está restringido solo por el deflector 6b. Además, el sentido de flujo no está restringido por los otros dos deflectores 6a debido a que el tubo de reacción 1a penetra a través de las partes de la abertura de los dos deflectores 6a.

El sentido del medio térmico Hm introducido en la carcasa 2 a través del tubo con forma de anillo 3a se cambia como indica la flecha que se muestra en la Figura 1 en la parte central de la carcasa 2. Además, el tubo de reacción 1a está localizado en la posición en la que cambia el sentido, y de ese modo el medio térmico Hm que fluye a lo largo de la periferia externa del tubo de reacción 1a fluye principalmente en paralelo con el eje del tubo de reacción 1a.

El tubo de reacción 1b está conectado a los 3 deflectores 6a, 6b y 6c de modo que el sentido de flujo del medio térmico Hm está restringido por cada uno de los deflectores. Además, el medio térmico Hm que fluye a lo largo de la periferia externa del tubo de reacción 1b fluye en un ángulo recto con el eje del tubo de reacción 1b en casi todas las posiciones del tubo de reacción 1b. Se debería observar que la mayoría de los tubos de reacción equipados en el interior de la carcasa 2 están localizados en la posición del tubo de reacción 1b.

Además, el tubo de reacción 1c no está conectado al deflector 6b y penetra a través de una separación entre la periferia externa del deflector 6b y la pared interna de la carcasa 2. Por lo tanto, el flujo del medio térmico Hm no está restringido por el deflector 6b en esta posición y es paralelo al eje del tubo de reacción 1c.

La Figura 4 muestra la relación posicional entre los tubos de reacción 1a, 1b y 1c y los deflectores 6a, 6b y 6c, y la correlación del flujo del medio térmico Hm.

Cuando se localiza una parte de la abertura (el círculo más interior indicado por líneas discontinuas) del deflector 6a en una posición convergente con el medio térmico Hm, es decir, el centro de la carcasa 2, el flujo del medio térmico Hm es paralelo al tubo de reacción 1a. Además, casi no fluye medio térmico Hm particularmente en el centro de la parte de la abertura del deflector 6a y el caudal es próximo a cero. En otras palabras, la eficacia de la transferencia térmica es extremadamente mala. Por lo tanto, el tubo de reacción 1a no se proporciona en esta posición en algunos casos.

La Figura 5 muestra otro ejemplo en el que la carcasa 2 del reactor está dividida por una placa de tubo intermedia 9.

Se hacen circular diferentes medios térmicos Hm1 y Hm2 en espacios obtenidos dividiendo la carcasa 2 y las temperaturas de los medios se controlan por separado.

Se introduce un gas materia prima Rg a través del puerto de entrada de gas materia prima 4a de la carcasa y se hace reaccionar gradualmente para producir un producto.

En la carcasa están presentes medios térmicos que tienen diferentes temperaturas, y por lo tanto la forma en que se empaqueta cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c con un catalizador es como sigue a continuación. En el caso (i), cada tubo de reacción se empaqueta completamente con el mismo catalizador y la temperatura del catalizador se cambia en el puerto de entrada y el puerto de salida de la carcasa para permitir la reacción. En el caso (ii), se empaqueta un catalizador en la parte del puerto de entrada. Para una rápida refrigeración del producto de reacción, no se empaqueta catalizador en la parte del puerto de salida, es decir, la parte del puerto de salida sirve como cavidad o se empaqueta con una sustancia inerte sin actividad de reacción. En el caso (iii), se empaquetan

diferentes catalizadores en las partes del puerto de entrada y del puerto de salida. Para una rápida refrigeración del producto de reacción, no se empaqueta catalizador en la parte intermedia o se empaqueta con una sustancia inerte sin actividad de reacción.

- 5 Por ejemplo, cuando se introduce propileno o isobutileno como gas mixto con un gas que contiene oxígeno molecular, el propileno o el isobutileno se convierte en (met)acroleína en una parte superior y se oxida a ácido (met)acrílico en una parte inferior.

10 Se empaquetan diferentes catalizadores en las partes superior e inferior en cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c, y las temperaturas de los catalizadores se controlan a las temperaturas óptimas respectivas, para llevar a cabo de ese modo la reacción. Puede estar presente una capa de sustancia inerte que no está implicada en la reacción como división entre la parte superior y la parte inferior. En este caso, la capa de sustancia inerte se proporciona en una parte que corresponde a la posición en la que la periferia externa de cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c está conectada a la placa de tubo intermedia 9.

15 En la Figura 6, el número de referencia 9 representa una placa de tubo intermedia, y se fijan 3 escudos térmicos 10 a la cara inferior de la placa de tubo intermedia 9 mediante barras separadoras 13.

20 Como se muestra en la figura, se proporcionan de 2 a 3 escudos térmicos 10 100 mm por debajo o por encima de la placa de tubo intermedia 9, formando de ese modo preferentemente un espacio estancado sin flujo 12 lleno con el medio térmico Hm1 o Hm2, para proporcionar un efecto aislante térmico.

25 Los escudos térmicos 10 están unidos a la placa de tubo intermedia 9 por la siguiente razón. Es decir, en la Figura 5, cuando la diferencia en la temperatura controlada entre el medio térmico Hm1 introducido en la parte inferior de la carcasa 2 y el medio térmico Hm2 introducido en la parte superior de la carcasa 2 excede de 100 °C, la transferencia térmica desde el medio térmico de alta temperatura al medio térmico de baja temperatura no se puede descuidar. De ese modo, la precisión en el control de la temperatura de reacción del catalizador se puede deteriorar a temperaturas inferiores. En tal caso, es necesario aislamiento térmico para evitar la transferencia de calor por encima y/o por debajo de la placa de tubo intermedia 9.

30 A continuación, se describirán los tipos y las proporciones de los componentes del gas materia prima y la importancia del empaquetado uniforme del catalizador.

35 Se introduce en un reactor multitubular para su uso en la oxidación catalítica en fase de vapor un gas mezclado de propileno o isobutileno y/o (met)acroleína con un gas que contiene oxígeno molecular o con vapor de agua como gas materia prima Rg para una reacción.

40 La concentración de propileno o isobutileno varía de un 3 a un 10 % en volumen. Una proporción molar de oxígeno con respecto a propileno o isobutileno varía de 1,5 a 2,5, y una proporción molar de vapor de agua con respecto a propileno o isobutileno varía de 0,8 a 2,0.

45 El gas materia prima Rg introducido se distribuye a los tubos de reacción 1a, 1b y 1c y a continuación fluye a través de cada tubo de reacción para reaccionar mediante un catalizador de oxidación empaquetado en el interior de cada tubo de reacción. Sin embargo, la distribución del gas materia prima Rg en cada tubo de reacción se ve afectada por el peso de empaquetado, la densidad de empaquetado, y similares, de un catalizador en un tubo de reacción. El peso de empaquetado, la densidad de empaquetado, y similares, se establecen en el momento de empaquetar un catalizador en un tubo de reacción. Por lo tanto, es esencial empaquetar uniformemente un catalizador en cada tubo de reacción.

50 Para que sea uniforme el peso de un catalizador empaquetado en el interior de cada tubo de reacción, es importante establecer una tolerancia rigurosa del tubo de reacción en el que se empaqueta un catalizador.

55 El gas materia prima Rg que fluye a través de cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c se calienta inicialmente hasta una temperatura de comienzo de reacción mientras fluye a través de la capa de sustancia inerte empaquetada en la parte del puerto de entrada.

La materia prima (propileno o isobutileno) se oxida mediante el catalizador empaquetado como capas sucesivas en el tubo de reacción, y la temperatura de la materia prima aumenta debido al calor de reacción.

60 El peso de reacción en la parte del puerto de entrada de la capa de catalizador es el mayor. El calor de reacción generado aumenta la temperatura del gas materia prima Rg cuando el calor de reacción es mayor que la cantidad de calor de retirada por el medio térmico Hm. En tal caso, se pueden formar puntos calientes. Los puntos calientes se forman a menudo en una posición de 300 a 1000 mm desde el puerto de entrada de cada tubo de reacción 1a, 1b y 1c.

65 A continuación, se describirán el efecto del calor de reacción generado en un catalizador, la temperatura de un

medio térmico y la temperatura máxima permisible de los puntos calientes cuando se produce acroleína mediante la reacción de oxidación de propileno con un gas que contiene oxígeno molecular, el tipo de medio térmico usado y el efecto de un estado fluido del medio térmico en la eficacia de la retirada de calor del medio térmico.

5 Cuando el calor de reacción generado excede la capacidad de retirada de calor del medio térmico Hm en la periferia externa del correspondiente tubo de reacción, la temperatura del gas materia prima Rg aumenta adicionalmente y el calor de reacción también aumenta. Finalmente, la reacción se vuelve fuera de control. En este caso, la temperatura del catalizador excede la temperatura máxima permisible, de modo que el catalizador experimenta un cambio cualitativo. Este cambio puede ser la causa principal del deterioro o la ruptura del catalizador.

10 Se ofrece una descripción tomando como ejemplo la primera etapa del reactor (por ejemplo, la parte del reactor por encima de la placa de tubo intermedia 9 en la Figura 5) en la que se produce la acroleína mediante la reacción de oxidación del propileno con el gas que contiene oxígeno molecular. En este ejemplo, la temperatura del medio térmico Hm está en el intervalo de 250 a 350 °C y la temperatura máxima permisible de los puntos calientes está en el intervalo de 400 a 500 °C.

Además, la temperatura del medio térmico Hm en la segunda etapa del reactor (por ejemplo, la parte del reactor por debajo de la placa de tubo intermedia 9 en la Figura 5) en la que se oxida la acroleína mediante el gas que contiene oxígeno molecular para producir ácido acrílico está en el intervalo de 200 a 300 °C y la temperatura máxima permisible de los puntos calientes está en el intervalo de 300 a 400 °C.

A menudo se usa salitre, una mezcla de nitratos, como medio térmico Hm que fluye en el interior de la carcasa 2 rodeando los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. Sin embargo, también se puede usar medio térmico de éter fenílico de un sistema líquido orgánico.

El medio térmico Hm fluye para retirar el calor de la periferia externa de cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. Sin embargo, el medio térmico Hm introducido en la carcasa 2 a través del tubo con forma de anillo 3a para la introducción del medio térmico fluye hacia la parte central de la parte periférica externa de la carcasa 2 en una posición e invierte su sentido de flujo en otra posición. Se descubrió que los efectos de retirada térmica en las posiciones diferían excesivamente entre sí.

El coeficiente de transferencia térmica del medio térmico cuando el sentido de flujo del medio térmico Hm forma un ángulo recto con el eje del tubo de reacción está en el intervalo de 1000 a 2000 W/m²°C. Cuando el sentido de flujo no forma un ángulo recto con el eje del tubo de reacción, el coeficiente de transferencia térmica varía dependiendo del caudal y de si el flujo es ascendente o descendente. Sin embargo, el coeficiente de transferencia térmica a menudo está dentro de un estrecho intervalo de 100 a 300 W/m²°C cuando se usa salitre como medio térmico.

Por otra parte, el coeficiente de transferencia térmica de una capa de catalizador en cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c depende naturalmente del caudal del gas materia prima Rg, pero es de aproximadamente 100 W/m²°C. De hecho, el factor determinante de la tasa de transferencia térmica es la fase gaseosa en el tubo, como de costumbre.

Específicamente, la resistencia de transferencia térmica en la periferia externa de cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c cuando el flujo del medio térmico Hm forma un ángulo recto con el eje del tubo es de 1/10 a 1/20 de la del gas Rg en el tubo. Por lo tanto, el cambio en el caudal del medio térmico Hm apenas afecta la resistencia de transferencia térmica global.

Sin embargo, cuando el salitre fluye en paralelo con el eje del tubo, el coeficiente de transferencia térmica en cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c es comparable al del exterior de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. Por lo tanto, el efecto del estado del fluido en la periferia externa del tubo sobre la eficacia de retirada de calor es elevado. Es decir, cuando la resistencia de transferencia térmica en la periferia externa de un tubo es 100 W/m²°C, el coeficiente de transferencia térmica global se divide por dos. Además, la mitad del cambio en la resistencia de transferencia térmica en la periferia externa del tubo afecta al coeficiente de transferencia térmica global.

En cada una de las Figuras 1 y 5, el sentido de flujo del medio térmico Hm en la carcasa 2 está representado como flujo ascendente mediante flechas. Sin embargo, la presente descripción también se puede aplicar al sentido de flujo opuesto.

En la determinación del sentido del flujo de circulación del medio térmico Hm, se debe prevenir el fenómeno de abarcamiento, en el flujo medio de calor, un gas que puede estar presente en los extremos superiores de la carcasa 2 y la bomba de circulación 7, en particular un gas inerte tal como nitrógeno.

En el caso en el que el medio térmico Hm fluye de forma ascendente como se muestra en la Figura 1, se produce un fenómeno de cavitación en la bomba de circulación 7 cuando un gas queda abarcado en la parte superior de la bomba de circulación 7. En el peor de los casos, la bomba se puede romper.

En el caso en el que el medio térmico Hm fluye de forma descendente, el fenómeno de abarcamiento de gas también se produce en la parte superior de la carcasa 2. En este caso, se forma una parte estancada de la fase gaseosa en la parte superior de la carcasa 2 y el medio térmico Hm no refrigera la parte superior del tubo de reacción correspondiente a la parte estancada del gas.

5 La prevención del estancamiento del gas puede incluir: proporcionar una línea de desgasificación; y reemplazar el gas de la fase gaseosa con el medio térmico Hm. Para conseguir esto, se aumenta la presión del medio térmico en el tubo de alimentación del medio térmico 8a y se proporciona el tubo de descarga del medio térmico 8b en la posición más alta posible para aumentar la presión en la carcasa 2. El tubo de descarga de medio térmico 8b se
10 proporciona al menos por encima de la placa de tubo superior 5a.

El gas materia prima Rg puede fluir de forma ascendente o descendente en los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. Sin embargo, el gas materia prima Rg fluye preferentemente a contracorriente con respecto al flujo del medio térmico.

15 Los ejemplos de un método de ajuste de la actividad de una capa de catalizador incluyen: un método de ajuste de las composiciones de catalizador para usar catalizadores que tienen diferentes actividades; y un método de ajuste de la actividad por mezcla de partículas de catalizador con partículas de sustancia inerte para diluir el catalizador.

20 Una capa de catalizador que tiene una proporción baja de partículas de catalizador se empaqueta en la parte del puerto de entrada de cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. Una capa de catalizador que tiene una proporción alta de partículas de catalizador o una capa de catalizador no diluida se empaqueta en una parte del tubo de reacción, la parte localizada corriente abajo con respecto al sentido de flujo del gas materia prima. Aunque el grado de dilución varía con el catalizador, es preferente una proporción de mezcla (partículas de catalizador/partículas de sustancia inerte) en el intervalo de 7/3 a 3/7 en la primera etapa y en el intervalo de 10/0 a
25 5/5 en la segunda etapa. Por lo general, se adoptan de 2 a 3 etapas para el cambio de actividad o la dilución del catalizador.

30 Las proporciones de dilución de los catalizadores empaquetados en el interior de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c no necesitan ser iguales entre sí. Por ejemplo, el tubo de reacción 1a tiene una temperatura máxima elevada de modo que existe una posibilidad elevada de deterioro de catalizador. Para evitar el deterioro, es posible disminuir la proporción de partículas de catalizador en la primera etapa y aumentar la proporción de partículas de catalizador en la segunda etapa.

35 Las diferencias en las conversiones de reacción entre los respectivos tubos de reacción pueden afectar a la conversión y al rendimiento promedio del reactor completo. Por lo tanto, es preferente que la tasa de dilución se establezca de modo que se obtenga la misma conversión entre los respectivos tubos de reacción incluso cuando se cambian las proporciones de dilución.

40 La presente descripción se aplica de forma adecuada a un reactor multitubular para oxidar propileno o isobutileno con un gas que contiene oxígeno molecular o a un reactor multitubular en el que se oxida (met)acroleína con un gas que contiene oxígeno molecular para producir ácido (met)acrílico. El catalizador usado en la oxidación de propileno es preferentemente un óxido metálico mixto de múltiples componentes, principalmente un óxido metálico mixto de Mo-Bi. El catalizador usado en la oxidación de acroleína para producir ácido acrílico es preferentemente un óxido mixto de Sb-Mo.
45

El propileno o el isobutileno se oxida por lo general en 2 etapas y por lo tanto se pueden empaquetar diferentes catalizadores en el interior de 2 reactores multitubular para llevar a cabo una reacción. De forma alternativa, la presente descripción también se puede aplicar al caso de la producción de ácido (met)acrílico en un reactor individual con la carcasa del reactor dividida en 2 o más cámaras mediante placas de tubo intermedias como se muestra en la Figura 5 y con las cámaras empaquetadas con diferentes catalizadores.
50

En un reactor multitubular para oxidar propileno o isobutileno con un gas que contiene oxígeno molecular, cuando se adopta el reactor que se muestra en la Figura 1 y el gas materia prima Rg entra desde 4a y se descarga desde 4b, la concentración de la (met)acroleína producto objetivo es mayor en la proximidad del puerto de salida 5b de la carcasa. Además, la temperatura del gas materia prima aumenta debido a que el gas materia prima se calienta por el calor de reacción. Por lo tanto, en este caso, se proporciona además un intercambiador de calor en el curso del gas materia prima Rg que sigue a 4b de la carcasa que se muestra en la Figura 1, para refrigerar de ese modo
55 suficientemente el gas de reacción y prevenir que la (met)acroleína provoque una reacción de autooxidación.

60 En el caso en el que se adopta el reactor que se muestra en la Figura 5, cuando el gas materia prima Rg entra desde 4a y se descarga desde 4b, la concentración de la (met)acroleína producto objetivo es mayor en la proximidad de la capa de catalizador 9 del puerto de salida en la primera etapa. Además, la temperatura de un gas combustible aumenta debido a que el gas se calienta por el calor de reacción.

65 Cuando un catalizador se empaqueta solo en 5a-6a-6b-6a-9, no se lleva a cabo ninguna reacción en la parte del puerto de salida de la capa de catalizador (entre 9 y 5b) en la segunda etapa de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. El

gas materia prima se refrigera mediante los medios térmicos Hm1 y Hm2 que fluyen a través de las rutas de flujo en la carcasa con el fin de prevenir que la (met)acroleína provoque una reacción de autooxidación. En este caso, la parte del puerto de salida del gas (entre 9 y 5b) de cada uno de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c se empaqueta sin catalizador o con una sustancia inerte sin actividad de reacción. Sin embargo, se empaqueta preferentemente la última para mejorar las características de transferencia térmica.

Además, en la Figura 5, en el caso en el que se empaquetan con diferentes catalizadores la capa de catalizador (5a-6a-6b-6a-9) de la primera etapa en el lado del puerto de entrada del gas materia prima Rg y la capa de catalizador (9-6a'-6b'-6a'-5b) en la segunda etapa en el lado del puerto de salida del gas para obtener (met)acroleína y ácido (met)acrílico a partir de propileno e isobutileno, la temperatura de la capa de catalizador en la primera etapa es mayor que la de la capa de catalizador en la segunda etapa. Por lo tanto, no se lleva a cabo ninguna reacción alrededor del puerto de salida de la capa de catalizador (6a-9) en la primera etapa ni en el puerto de entrada de la capa de catalizador (9-6a') en la segunda etapa debido a que la posición que los rodea tiene una temperatura elevada. El gas materia prima se refrigera mediante el medio técnico que fluye a través de una ruta de flujo en el lado de la carcasa con el fin de prevenir que la (met)acroleína provoque una reacción de autooxidación.

En este caso, la parte en la que no se empaqueta catalizador se proporciona entre 6a-9-6a' de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c para servir como cavidad. De forma alternativa, se empaqueta una sustancia inerte sin actividad de reacción entre 6a-9-6a' de los tubos de reacción 1a, 1b y 1c. Sin embargo, es preferente empaquetar la última para mejorar las características de transferencia térmica.

Una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor implica: mezclar propileno o isobutileno como materia prima con oxígeno molecular y un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono o vapor de agua para preparar un gas materia prima; y hacer reaccionar el gas materia prima en presencia de un catalizador sólido para producir acroleína y ácido acrílico o metacroleína y ácido metacrílico. Para el catalizador, está disponible cualquier catalizador conocido convencionalmente. También es posible proporcionar ácido acrílico sometiendo propano a oxidación en fase de vapor mediante el uso de un catalizador de óxido mixto de Mo-V-Te, un catalizador de óxido mixto de Mo-V-Sb o similar.

La composición del catalizador de la primera etapa de reacción (para una reacción que convierte una olefina en un aldehído insaturado o un ácido insaturado) que se puede usar preferentemente está representada mediante la siguiente fórmula general (I).



(en la que, Mo representa molibdeno; W representa wolframio; Bi representa bismuto; Fe representa hierro; A representa al menos un tipo de elemento elegido entre níquel y cobalto; B representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre el grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio y talio; C representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre metales alcalinotérreos; D representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre el grupo que consiste en fósforo, telurio, antimonio, estaño, cerio, plomo, niobio, manganeso, arsénico, boro y cinc; E representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre el grupo que consiste en silicio, aluminio, titanio y circonio; O representa oxígeno; a, b, c, d, e, f, g, h, i y j representan las proporciones atómicas de Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, E y O, respectivamente; y si $a = 12$, $0 \leq b \leq 10$, $0 < c \leq 10$, $0 < d \leq 10$, $2 \leq e \leq 15$, $0 < f \leq 10$, $0 \leq g \leq 10$, $0 \leq h \leq 4$ y $0 \leq i \leq 30$; y j es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los respectivos elementos).

En el reactor multitubular, c, d y f de la fórmula general (I) anterior satisfacen preferentemente $0,1 \leq c \leq 10$, $0,1 \leq d \leq 10$ y $0,001 \leq f \leq 10$.

Además, la composición de un catalizador de la segunda etapa de reacción (para una reacción que convierte una olefina en un aldehído insaturado o un ácido insaturado) que se puede usar preferentemente está representada mediante la siguiente fórmula general (II).



(en la que, Sb representa antimonio; Mo representa molibdeno; V representa vanadio; Nb representa niobio; X representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre el grupo que consiste en hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y bismuto (Bi); Y representa al menos un tipo de elemento elegido entre cobre (Cu) y/o wolframio (W); Si representa silicio; O representa oxígeno; (V/Nb) representa V y/o Nb; k, l, m, n, p, q y r representan las proporciones atómicas de Sb, Mo, (V/Nb), X, Y, Si y O, respectivamente; $1 \leq k \leq 100$, $1 \leq l \leq 100$, $0,1 \leq m \leq 50$, $1 \leq n \leq 100$, $0,1 \leq p \leq 50$, $1 \leq q \leq 100$; y r es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los respectivos elementos).

En el reactor multitubular, k, l, m, n, p y q de la fórmula general (II) anterior satisfacen preferentemente $10 \leq k \leq 100$, $1 \leq l \leq 50$, $1 < m \leq 20$, $10 \leq n \leq 100$, $1 \leq p \leq 20$ y $10 \leq q \leq 100$.

Se describen la forma de, y el método de moldeado para, un catalizador usado. El catalizador usado en el reactor multitubular puede ser un catalizador moldeado, moldeado mediante moldeado por extrusión o comprensión en

comprimido o puede ser un catalizador preparado por soporte de un óxido mixto compuesto por un componente de catalizador sobre un soporte inerte tal como carburo de silicio, aluminio, óxido de circonio, u óxido de titanio.

5 La forma de un catalizador no se limita de forma particular y puede ser esférica, cilíndrica, con forma de anillo, amorfa o similar.

En particular, el uso de un catalizador con forma de anillo tiene el efecto de prevenir el almacenamiento de calor en las partes de los puntos calientes.

10 Un catalizador empaquetado en un puerto de entrada del tubo de reacción puede tener composición y forma iguales o diferentes a un catalizador empaquetado en una parte superior del tubo de reacción.

Una sustancia inerte usada para la dilución del catalizador en la presente reacción no se limita siempre que la sustancia inerte sea estable en las condiciones de la presente reacción y no tenga ninguna reactividad con una sustancia de materia prima y un producto. Ejemplos específicos de la sustancia inerte incluyen los usados habitualmente como soportes de catalizador tales como alúmina, carburo de silicio, sílice, óxido de circonio y óxido de titanio. Además, como en el caso del catalizador, la forma de la sustancia inerte no se limita y puede ser esférica, cilíndrica, con forma de anillo, amorfa o similar. El tamaño de la sustancia inerte se puede establecer considerando el diámetro del tubo de reacción y la presión diferencial en el tubo de reacción.

20 En el caso en el que se usa un reactor multitubular y se proporciona una pluralidad de zonas de reacción dividiendo el interior de cada tubo de reacción en su sentido axial, el número de zonas de reacción se puede seleccionar de forma apropiada de una forma tal que proporcione el efecto máximo de las zonas de reacción. Sin embargo, un número excesivamente grande de zonas de reacción requiere mucho esfuerzo para empaquetar el catalizador. Por lo tanto, un número industrialmente deseable de zonas de reacción es aproximadamente de 2 a 5.

Además, la longitud de una zona de reacción se puede seleccionar de forma apropiada de forma tal que se ejerza el efecto máximo debido a que el valor más adecuado de la longitud se determina mediante el tipo de catalizador, el número de zonas de reacción, las condiciones de reacción, y similares. La longitud de cada zona de reacción es por lo general de un 10 a un 80 %, preferentemente de un 20 a un 70 %, de la longitud total.

La actividad catalítica del catalizador empaquetado en una pluralidad de zonas de reacción se controla alterando la mezcla con una sustancia inerte, una forma del catalizador, una composición del catalizador y una temperatura de quemado tras la preparación del catalizador y, si el catalizador es un catalizador soportado, la cantidad de ingrediente activo de catalizador soportado.

<Primer método de oxidación catalítica en fase de vapor>

Los inventores de la presente invención se han dedicado a la investigación y han confirmado que los problemas mencionados anteriormente tales como la reducción de rendimiento y la reducción en la vida del catalizador se producen cuando los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador, que son partes de temperatura elevada de las capas de catalizador, se localizan en partes en las que el medio térmico no fluye en absoluto o casi no fluye debido a los reflectores. Los inventores de la presente invención han descubierto que los siguientes métodos pueden proporcionar un método de oxidación catalítica en fase de vapor que soluciona los problemas mencionados anteriormente y han completado la presente invención.

Es decir, el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor es un método de oxidación catalítica en fase de vapor: que usa un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que tiene una pluralidad de tubos de reacción y deflectores para cambiar una ruta de flujo de un medio térmico; que hace circular el medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción; y que alimenta un gas materia prima a los tubos de reacción empaquetados con un catalizador, para obtener de ese modo un gas producto de reacción, en el que el método comprende, las especificaciones de empaquetado del catalizador en los tubos de reacción se determinan de modo que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción no se localicen en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle el primer método de oxidación catalítico en fase de vapor.

El primer método de oxidación catalítica en fase de vapor implica una oxidación catalítica en fase de vapor que usa un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que tiene una pluralidad de tubos de reacción y deflectores para cambiar una ruta de flujo de un medio térmico. Es decir, se forma un gas producto de reacción en el reactor por circulación del medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción, y alimentación de un gas materia prima en los tubos de reacción empaquetados con catalizador.

En el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, el medio térmico se usa preferentemente para absorber el calor de reacción generado desde los tubos de reacción. Se puede usar cualquier material para el medio

térmico siempre que el material tenga una función de absorción del calor de reacción generado desde los tubos de reacción. Los ejemplos del medio térmico incluyen: medios de calentamiento orgánicos tales como trifenilo parcialmente hidrogenado; y sales inorgánicas fundidas tales como nitrato o nitrito de metales alcalinos (tales como sodio y potasio), denominado salitre.

5 Además, en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, el gas materia prima o el catalizador para la reacción se puede seleccionar en forma apropiada de acuerdo con un tipo deseado de gas producto de reacción.

10 Mediante el primer método de reacción de oxidación catalítica en fase de vapor, se puede producir (met)acroleína o ácido (met)acrílico a partir de propano, propileno o isobutileno en presencia de un catalizador de óxido mixto usando oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo. De forma específica, se puede producir ácido (met)acrílico: oxidando propileno o isobutileno en presencia de un catalizador de óxido mixto de Mo-Bi para producir principalmente (met)acroleína (primera etapa de reacción); y oxidando la (met)acroleína producida en la primera etapa de reacción en presencia de un catalizador de óxido mixto de Mo-V. Además, también se puede producir ácido acrílico mediante oxidación en fase de vapor de propano usando un catalizador de óxido mixto de Mo-V-Te o un catalizador de óxido mixto de Mo-V-Sb.

20 Los siguientes sistemas de producción son especialmente eficaces para comercialización en la producción de (met)acroleína o ácido (met)acrílico mediante el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor. A continuación en el presente documento, los sistemas de producción se describirán usando propileno como ejemplo.

1) Sistema de un paso

25 El sistema de un paso implica: mezclar y alimentar propileno, aire y vapor para producir principalmente acroleína y ácido acrílico (primera etapa de reacción); alimentar el gas obtenido en la primera etapa de reacción a una segunda etapa de reacción sin separar los productos; y alimentar el aire y el vapor requeridos para la segunda etapa de reacción además del gas obtenido en la primera etapa de reacción.

2) Sistema de reciclado de propileno sin reaccionar

30 El sistema de reciclado de propileno sin reaccionar para reciclar una parte del propileno sin reaccionar implica: conducir un gas producto de reacción que contiene ácido acrílico obtenido mediante la segunda etapa de reacción a un dispositivo de recogida de ácido acrílico; recoger el ácido acrílico en una solución acuosa; separar una parte de un gas de residuo que contiene el propileno sin reaccionar desde el dispositivo de recogida; y alimentar el gas de residuo a la primera etapa de reacción nuevamente.

3) Sistema de reciclado del gas de residuo de combustión.

40 El sistema de reciclado del gas de residuo de combustión implica: conducir el gas producto de reacción que contiene el ácido acrílico obtenido mediante la segunda etapa de reacción al dispositivo de recogida de ácido acrílico; recoger el ácido acrílico en una solución acuosa; llevar a cabo una combustión y oxidar catalíticamente todo el gas de residuo del dispositivo de recogida para convertir el propileno sin reaccionar o similar del gas de residuo principalmente en dióxido de carbono y agua; y alimentar una parte del gas de residuo de combustión obtenido a la primera etapa de reacción nuevamente.

45 El primer método de oxidación catalítica en fase de vapor se puede llevar a cabo usando uno cualquiera de los sistemas mencionados anteriormente para producción comercial y el sistema de producción no se limita de forma particular.

50 Además, se usa preferentemente el catalizador de óxido mixto de Mo-Bi representado por la fórmula general (I) en el reactor multitubular mencionado anteriormente de la presente invención como catalizador usado en la primera etapa de reacción para obtener la olefina mencionada anteriormente a partir de aldehído insaturado o ácido insaturado.

55 Además, se usa preferentemente un catalizador de óxido mixto de Mo-V representado por la fórmula general como catalizador usado en la segunda etapa de reacción para obtener la olefina mencionada anteriormente a partir de aldehído insaturado o ácido insaturado.



60 (en la que, Mo representa molibdeno; V representa vanadio; W representa wolframio; Cu representa cobre; X representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Mg, Ca, Sr y Ba; Y representa al menos un tipo de elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb y Bi; O representa oxígeno; a, b, c, d, e, f y g representan las proporciones atómicas de Mo, V, W, Cu, X, Y y O, respectivamente; si $a = 12$, $2 \leq b \leq 14$, $0 \leq c \leq 12$, $0 < d \leq 6$, $0 \leq e \leq 3$ y $f \leq 3$; y g es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los respectivos elementos).

Los tubos de reacción usados en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor se empaquetan con el catalizador y una sustancia inerte para la dilución del catalizador (en lo sucesivo en el presente documento, se puede denominar "diluyente") según surja la necesidad.

- 5 Además, las especificaciones de empaquetado para empaquetar el catalizador en los tubos de reacción se pueden establecer considerando todos los factores implicados tales como un tipo del catalizador, una cantidad del catalizador, una forma del catalizador (forma, tamaño), un método para diluir el catalizador (un tipo del diluyente, una cantidad de diluyente) y las longitudes de las zonas de reacción. Las longitudes de las zonas de reacción se ajustan dependiendo de una forma del catalizador, una cantidad de catalizador y el diluyente con el que se usa.

10 La forma del catalizador y un método para moldear el catalizador empleado en la presente invención se determinan de la misma forma que para el reactor multitubular mencionado anteriormente. Además, el diluyente se determina de la misma forma que para la sustancia inerte que se empleó para el reactor multitubular mencionado anteriormente.

- 15 Una proporción de mezcla del catalizador y el diluyente no se limita de forma particular, pero cuando la proporción de mezcla es extremadamente grande o pequeña, la proporción de mezcla se puede ajustar de modo que el catalizador y el diluyente se mezclen de forma uniforme.

20 Además, las especificaciones de empaquetado para empaquetar el catalizador pueden diferir de acuerdo con las capas de las zonas de reacción del tubo de reacción. Por ejemplo, las especificaciones de empaquetado para empaquetar el catalizador empaquetado en la parte superior del tubo de reacción pueden diferir de las especificaciones de empaquetado para empaquetar el catalizador empaquetado en una parte inferior del tubo de reacción. Generalmente, el número preferente de zonas de reacción es de 2 a 3 en un tubo de reacción.

25 Además, el catalizador se empaqueta preferentemente de modo que la actividad catalítica aumente desde la parte del puerto de entrada de los tubos de reacción donde se introduce el gas materia prima hacia la parte del puerto de salida de los tubos de reacción.

30 En el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción no se localizan en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción.

35 Aquí, temperatura de pico de la capa de catalizador se refiere a la temperatura más alta de la capa de catalizador medida durante la reacción. Los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador se refieren a: una parte de la capa de catalizador que tiene la temperatura más alta cuando el catalizador se empaqueta en un tubo de reacción en una capa individual; y a las partes respectivas de las capas de catalizador que tienen la temperatura más alta en las zonas de reacción respectivas cuando el catalizador se empaqueta en varias zonas de reacción.

40 La temperatura de pico de la capa de catalizador se determina como sigue a continuación.

45 Las temperaturas de las respectivas partes de la capa de catalizador se determinan empaquetando el catalizador después de insertar un termopar de múltiples puntos en el tubo de reacción y midiendo las temperaturas de las respectivas partes de la capa de catalizador. Se ha de observar que el número de puntos de medición del termopar de múltiples puntos es generalmente de 5 a 100 puntos, preferentemente de 7 a 50 puntos, y más preferentemente de 10 a 30 puntos. De forma alternativa, la temperatura se determina empaquetando el catalizador después de insertar la pared en los tubos de reacción y midiendo la temperatura mientras se mueve el termopar en el interior de la pared. La temperatura de pico de la capa de catalizador indica las partes de la capa de catalizador que tienen las temperaturas más elevadas en las respectivas zonas de reacción cuando se usa un termopar móvil y las partes de los puntos de medida que tienen las temperaturas más elevadas en las respectivas zonas de reacción cuando se usa el termopar de múltiples puntos.

50 En el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción se refieren, más específicamente, a los sitios en los que se fijan entre sí los deflectores y los tubos de reacción mediante soldadura, una brida o similar, o en los que los deflectores existen a través de los tubos de reacción si no están fijos entre sí.

55 Además, en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, las especificaciones de empaquetado del catalizador en los tubos de reacción se establecen de modo que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción no se localizan en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción. Es decir, las especificaciones de empaquetado se cambian para los tubos de reacción que tienen los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción localizados en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción. Las especificaciones de empaquetado del catalizador se pueden cambiar en vista de los factores respectivos tales como un tipo de catalizador, una cantidad del catalizador, una forma del catalizador (forma, tamaño), un método para diluir el catalizador (un tipo de diluyente, una cantidad de diluyente) y las longitudes de las zonas de reacción.

En el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, el catalizador se empaqueta preferentemente de modo que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador en el interior de los tubos de reacción no se localicen en un intervalo de $\pm 100\%$ de grosor del reflector desde el centro del grosor de un deflector, donde el sentido a lo largo de una superficie de una cara del deflector se denomina sentido + y el sentido a lo largo de una superficie de la otra cara del deflector se denomina sentido - con respecto al centro del grosor del deflector. Aquí, el grosor de los deflectores usados generalmente es aproximadamente de 5 a 50 mm.

En el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, las especificaciones de empaquetado del catalizador se cambian más preferentemente proporcionando en un tubo de reacción al menos dos capas de catalizador con diferentes especificaciones de empaquetado del catalizador. Los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador se pueden transferir longitudinalmente a lo largo del tubo de reacción particularmente mediante el cambio de las longitudes de las ondas de reacción para el tubo de reacción que tiene una pluralidad de zonas de reacción.

Además, en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, las especificaciones de empaquetado del catalizador se establecen preferentemente para minimizar el calor de reacción en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción formando, por ejemplo, una capa inerte compuesta por diluyente solo o aumentando la cantidad de diluyente en los sitios de conexión.

Además, en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor, se puede formar una pluralidad de tubos de reacción con diferentes especificaciones de empaquetado del catalizador en el interior de un reactor siempre que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción no se localicen en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción.

La Figura 7 muestra un primer modo de realización de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo empleado en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 7 muestra: un reactor 1; un puerto de introducción de gas materia prima (para el caso de flujo descendente) o un puerto de descarga de gas producto de reacción (para el caso de flujo ascendente) 2; un puerto de descarga de gas producto de reacción (para el caso de flujo descendente) o un puerto de introducción de gas materia prima (para el caso de flujo ascendente) 3; un tubo de reacción (catalizador empaquetado en el interior) 4; una placa de tubo superior 5; una placa de tubo inferior 6; deflectores 7, 8 y 9; una boquilla de salida de medio térmico 10; una boquilla de entrada de medio térmico 11; una línea de entrada de medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción 13; y una línea de desbordamiento de medio térmico 14.

Se ha de observar que el reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que se muestra en la Figura 7 es una estructura empleada cuando se permite que el medio térmico fluya en un sentido de flujo ascendente, pero obviamente el medio térmico también se puede hacer fluir en un sentido de flujo descendente en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor.

El gas materia prima se mezcla con aire y/o un gas diluyente, un gas de reciclado o similar, se introduce desde el puerto de introducción de gas materia prima (2 o 3) al reactor (1) y se alimenta al tubo de reacción (4) empaquetado con el catalizador. El gas producto de reacción producido por oxidación mediante la reacción de oxidación catalítica en el interior del tubo de reacción y un gas sin reaccionar se descargan desde el puerto de descarga de gas producto de reacción (3 o 2).

El medio térmico se introduce desde la boquilla de entrada de medio térmico (11) en la carcasa mediante una bomba (12), se hace pasar a través del interior de la carcasa mientras retira el calor de reacción generado en el interior del tubo de reacción, se descarga desde la boquilla de salida de medio térmico (10) y se hace circular mediante la bomba. La temperatura del medio térmico se controla introduciendo el medio térmico desde la línea de entrada de medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción (13) y la cantidad de medio térmico introducido desde la línea de entrada de medio térmico para el ajuste de la temperatura de reacción (13) se descarga desde la línea de desbordamiento de medio térmico (14).

La estructura de los deflectores del reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo empleado en el primer método de oxidación catalítica en fase de vapor no se limita de forma particular. Se puede usar cualquier tipo de reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo incluyendo: un tipo de deflector de tipo doble segmento mostrado en la Figura 8; un tipo de deflector de disco y rosca mostrado en la Figura 9; y un tipo de múltiples deflectores mostrado en la Figura 10. Se ha de observar que, en las Figuras 8 a 10, se describen las formas de los deflectores y el flujo de medio térmico.

La Figura 11 es un diagrama esquemático que ilustra que el medio térmico no fluye a través de los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción fijados mediante soldadura, bridas o similares en el reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo. Además, la Figura 12 es un diagrama esquemático que ilustra que la cantidad de medio térmico que fluye a través de los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción está limitada si los deflectores existen a través de los tubos de reacción, si no están fijados a los tubos de reacción. En las Figuras 11 y 12, los números de referencia 15 y 16 representan un tubo de reacción y un deflector,

respectivamente. Además, los números de referencia 17 y 18 representan un flujo del medio térmico.

<Método de puesta en marcha>

En esencia, un método de puesta en marcha es como sigue a continuación. En un reactor de tipo carcasa-tubo que hace circular un medio térmico que es sólido a temperatura normal, y que tiene tubos de reacción y un puerto de introducción y un puerto de descarga de un fluido que fluye por el exterior de los tubos de reacción para retirar el calor generado en los tubos de reacción, el método de puesta en marcha se caracteriza por que comprende: introducir un gas a una temperatura en el intervalo de 100 a 400 °C en el exterior del tubo de reacción para calentar; y hacer circular el medio térmico calentado por el exterior del tubo de reacción.

A continuación en el presente documento, se describirá el método de puesta en marcha por referencia a las figuras adjuntas. La Figura 13 es un diagrama explicativo del proceso que muestra un ejemplo de un modo preferente de acuerdo con el método de puesta en marcha.

El método de puesta en marcha es un método de puesta en marcha para un reactor de tipo carcasa-tubo que hace circular un medio térmico que es sólido a temperatura normal y que tiene tubos de reacción y un puerto de introducción y un puerto de descarga de un fluido que fluye por el exterior de los tubos de reacción para retirar el calor generado en los tubos de reacción.

En primer lugar, se describe el reactor de tipo carcasa-tubo usado en el método de puesta en marcha. Se puede emplear uno cualquiera de los reactores conocidos convencionalmente como reactores de tipo carcasa-tubo siempre que el reactor empleado tenga tubos de reacción y un puerto de introducción y un puerto de descarga de un fluido que fluye por el exterior de los tubos de reacción para retirar el calor generado en los tubos de reacción. Sobre todo, es preferente un reactor multitubular debido a que el reactor proporciona una elevada eficacia de reacción por volumen de reactor.

El reactor multitubular que se puede usar en el método de puesta en marcha tiene generalmente la siguiente estructura. Es decir, se disponen placas de tubo en la parte superior y la parte inferior de la carcasa y se equipan una pluralidad de tubos de reacción en el interior de la carcasa con los dos extremos de cada tubo de reacción soportados y fijados a las placas de tubo. Además, se proporcionan un puerto de introducción y un puerto de descarga de un fluido que fluye por el exterior de los tubos de reacción de la carcasa para retirar el calor generado en los tubos de reacción. En el método de puesta en marcha, también se pueden equipar escudos para dividir el interior de la carcasa en múltiples cámaras.

A continuación, se da una descripción del medio térmico usado como fluido que fluye por el exterior de los tubos de reacción en el método de puesta en marcha. El punto de solidificación del medio térmico está por lo general en el intervalo de 50 a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 130 a 180 °C. Los ejemplos representativos de un medio térmico de este tipo incluyen salitre. El salitre es particularmente preferente debido a que el salitre es excelente en estabilidad térmica entre los medios térmicos usados para controlar la temperatura en una reacción química y, en particular, tiene la estabilidad más excelente de intercambio de calor a temperaturas elevadas que varían de 350 a 550 °C.

El salitre es la denominada sal fundida y puede adoptar diversas composiciones. Por lo tanto, el punto de solidificación del salitre varía dependiendo de las composiciones. Sin embargo, se puede usar de forma adecuada salitre de cualquier composición en el método de puesta en marcha siempre que el salitre tenga un punto de solidificación en el intervalo anterior. Los ejemplos de un compuesto usado como dicho salitre incluyen nitrato sódico, nitrito sódico y nitrato potásico. Cada uno de estos compuestos se puede usar solo o se pueden mezclar 2 o más tipos de los mismos antes de su uso.

A continuación, se describirán las características del método de puesta en marcha. En el método de puesta en marcha, se introduce un gas a una temperatura en el intervalo de 100 a 400 °C en el exterior de los tubos de reacción para calentar previamente el interior del reactor a una temperatura igual a o mayor que el punto de solidificación del medio térmico. Es decir, en el método descrito en la publicación no examinada mencionada anteriormente, se introduce un gas para calentar el reactor en los tubos de reacción empaquetados con un catalizador mientras que, en el método de puesta en marcha, el gas se introduce en el exterior de los tubos de reacción. Esta es una característica del método de puesta en marcha. Un método de puesta en marcha para el reactor no afecta de forma adversa al catalizador. Los ejemplos preferentes de gas para calentar el reactor incluyen aire.

A continuación, se describirá el método de calentamiento mencionado anteriormente en el proceso que se muestra en la Figura 13. En la Figura 13, un reactor representado por el número de referencia (50) tiene una primera cámara y una segunda cámara. En el ejemplo que se muestra en la figura, se alimenta un gas de proceso como flujo descendente mientras que se alimenta un medio térmico como flujo ascendente. Las líneas (L1, L2, L3 y L4) constituyen una línea de proceso y las líneas (L6, L7, L8, L9, L10, L12, L13 y L14) constituyen una línea de medio térmico. Las líneas (L15 y L16) constituyen una línea de descarga usada durante el calentamiento. En la figura, los

símbolos ○●– y ●○– representan cada uno una brida en ocho (*spectacle blind*, SB), denominada partición. Se inserta una SB en una tubería para abrir y cerrar una ruta de flujo. El primer símbolo representa el estado abierto y el segundo símbolo representa el estado cerrado.

- 5 En primer lugar, se inserta una SB (61) en la línea (L3) (es decir, se cierra la ruta de flujo) para cerrar la línea de alimentación, usada en una operación habitual, en el tubo de reacción (capa de catalizador) del reactor (50). A continuación, se separan una SB (62) y una SB (63) de la línea (L5) (es decir, se abre la ruta de flujo) para establecer una línea por la carcasa del reactor (50) que consiste en la línea (L1) → soplador (10) → línea (L2) → línea (L5) → línea (L6) → calentador (21) → línea (L7) y línea (L8) → depósito (30) → línea (L9). Al mismo tiempo, se cierra una válvula (71) de la línea (L5). Además, se abren una SB (64) de la línea (L15) y una válvula (72) de la línea (L6) para descargar el gas introducido.

- 15 Posteriormente, se pone en marcha el soplador (10) y se introduce el gas calentado a una temperatura en el intervalo de 100 a 400 °C por el exterior del tubo de reacción del reactor (50) mediante el uso del calentador (21). El gas calienta el reactor (50). La temperatura en el interior del reactor (50) es preferentemente igual a o mayor que el punto de solidificación del medio térmico que se hace circular posteriormente y la temperatura se puede seleccionar de forma apropiada dependiendo del medio térmico usado. En general, es suficiente calentar la carcasa del reactor (50) a una temperatura en el intervalo de 150 a 250 °C. Esto se debe a que una temperatura de carcasa dentro del intervalo anterior evita la resolidificación del medio térmico incluso si el medio térmico se alimenta después de calentar la carcasa dado que el medio térmico tiene un punto de solidificación en el intervalo de 50 a 250 °C. Al mismo tiempo, es preferente mantener el tubo de reacción (lado de catalizador) en atmósfera de aire.

- 25 Posteriormente, se detiene el soplador (10). Se cierran la SB (62) de la línea (L5) y la SB (63) de la línea (L15). Se abre la válvula (72) de la línea (L16). Se ponen en marcha las bombas (41 y 42) para introducir el medio térmico en cada una de la primera cámara (51) y la segunda cámara (52) del reactor (50). A continuación, el medio térmico se hace circular en cada cámara usando una bomba adjunta (43) para aumentar la temperatura en el interior de cada cámara.

- 30 Preferentemente, cada operación descrita anteriormente se lleva a cabo rápidamente, preferentemente en 1 hora. Una operación demasiado lenta puede causar la resolidificación del medio térmico cuando se introduce el medio térmico debido a que la temperatura de la carcasa disminuye debido a radiación térmica.

- 35 Cuando se lleva a cabo el intercambio térmico mediante el uso de un medio térmico que es sólido a temperatura normal, a menudo se recupera la cantidad total del medio térmico en el depósito (30) después del uso del reactor (50). En tal caso, el medio térmico no permanece en el reactor (50) y se almacena en el depósito (30). Por lo tanto, el medio térmico en el depósito (30) se calienta mediante los calentadores (22 y 23) hasta un grado en el que se asegure la fluidez del medio térmico, y a continuación el medio térmico se introduce en el reactor (50).

- 40 El medio térmico se introduce en el reactor (50) a través de 2 rutas como se describe a continuación. Es decir, el medio térmico se alimenta a la primera cámara (51) mediante la bomba de medio térmico (41) del depósito (30) a través de las líneas (L13, L14, L6 y L7). Además, el medio térmico se alimenta a la segunda cámara (52) mediante la bomba de medio térmico (42) del depósito (30) a través de las líneas (L12 y L10).

- 45 A continuación, el medio térmico introducido en el reactor (50) se hace circular en el interior de cada cámara mediante la bomba adjunta (43). Esto se debe a que la temperatura en el interior del reactor (50) puede que no se haya aumentado hasta la temperatura objetivo solo mediante la introducción y la circulación del medio térmico calentado de antemano. A la vista de esto, se hace circular el medio térmico, se calienta mediante el calentador (21), y a continuación se introduce de nuevo en el reactor (50). Por ejemplo, el medio térmico se descarga de la primera cámara (51) y la línea (L8) y se introduce en el reactor (50) mediante la bomba (41) a través de la línea (L7) mediante el calentador (21).

- 50 En el caso en el que se pueda asegurar la temperatura requerida del reactor (50) a través de la circulación del medio térmico como se ha descrito anteriormente, se puede iniciar la producción del producto objetivo mediante la alimentación de un gas materia prima a los tubos de reacción (lado de catalizador).

- 55 El método de puesta en marcha para un reactor es particularmente preferente como método de puesta en marcha para el reactor usado en la producción, por ejemplo, de ácido acrílico, ácido metacrílico, acroleína o metacroleína. Esto se debe a la siguiente razón. Es decir, el ácido acrílico o similar es un compuesto producido y usado en una gran cantidad y el reactor se hace grande en respuesta a esto. Por lo tanto, es particularmente difícil calentar el reactor. El método de puesta en marcha es particularmente adecuado para el calentamiento durante la puesta en marcha de un reactor a gran escala.

- 60 El ácido acrílico se produce: alimentando propileno, propano, acroleína o similar como gas materia prima a un reactor conocido convencionalmente empaquetado con un catalizador de oxidación; y permitiendo que reaccione mediante una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor. En general, se permite que el gas materia prima coexista con cantidades dadas de un gas que contiene oxígeno molecular y un gas inerte y a continuación se lleva a

cabo la reacción de oxidación catalítica en fase de vapor. Por ejemplo, cuando se usa propileno como gas materia prima, se produce en primer lugar acroleína. A continuación, la acroleína se oxida mediante oxidación catalítica en fase de vapor para producir ácido acrílico.

Se pueden usar catalizadores de oxidación conocidos convencionalmente como los catalizadores de la primera etapa y la segunda etapa de la reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de 2 etapas que se ha descrito anteriormente. Además, la forma del catalizador no se limita de forma particular y puede ser esférica, de columna, cilíndrica, y similar. Además, el catalizador se puede diluir con un material inerte sólido cuando se empaqueta el catalizador. Algunos ejemplos de tal material inerte sólido incluyen α -alúmina, alundum, mullita, carborundo, acero inoxidable, cobre, aluminio y cerámica.

En la presente invención, es posible llevar a cabo una oxidación catalítica en fase de vapor más adecuada en la producción de (met)acroleína y/o ácido (met)acrílico por aplicación del primer método de oxidación catalítica en fase de vapor de la presente invención mencionado anteriormente en el reactor multitubular mencionado anteriormente.

Tal método de oxidación catalítica en fase de vapor es preferente para mejorar la vida del catalizador empaquetado en el interior de los tubos de reacción, evitar que el rendimiento del compuesto objetivo descienda, evitar de forma eficaz la formación de puntos calientes, y llevar a cabo una operación estable durante un período de tiempo prolongado, sin la obstrucción de los tubos de reacción.

Aunque el reactor usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor de la presente invención se limita a un reactor multitubular equipado con una pluralidad de tubos de reacción en el interior de una carcasa individual, las limitaciones se basan en una forma de uso industrial. La presente invención también se puede aplicar a un reactor de tubo individual y el reactor de tubo individual también tiene el mismo efecto que los de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una vista en sección de un ejemplo de un reactor multitubular.

La Figura 2 es una vista en perspectiva de un ejemplo de deflectores equipados en el interior de un reactor multitubular.

La Figura 3 es una vista en perspectiva de otro ejemplo de deflectores equipados en el interior de un reactor multitubular.

La Figura 4 es una vista del reactor multitubular que se muestra en la Figura 1 visto desde arriba.

La Figura 5 es una vista en sección de otro ejemplo de un reactor multitubular.

La Figura 6 es una vista en sección fragmentada de una placa de tubo intermedia y escudos térmicos equipados en el interior del reactor multitubular que se muestra en la Figura 5.

La Figura 7 es un diagrama que muestra una realización de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 8 es un diagrama que muestra una realización de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 9 es un diagrama que muestra una realización de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 10 es un diagrama que muestra una realización de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 11 es un diagrama que ilustra un estado en los sitios de conexión de los deflectores y los tubos de reacción de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 12 es un diagrama que ilustra un estado de los sitios de conexión de los deflectores y los tubos de reacción de un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor.

La Figura 13 es un diagrama explicativo de proceso que muestra un ejemplo de un método de puesta en marcha.

La Figura 14 es un diagrama esquemático que ilustra el Ejemplo 1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá adicionalmente con detalle mediante ejemplos, pero la presente invención no se limita a los ejemplos siempre que no se aparten de lo esencial de la invención.

<Ejemplo 1>

Se usó un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo mostrado en la Figura 14 que tiene 20.000 tubos de reacción de acero inoxidable que tienen un diámetro interno de 27 mm y una longitud de 5 m y deflectores de tipo segmento doble para cambiar la ruta de flujo del medio térmico en la carcasa. Se proporcionaron termopares de múltiples puntos para permitir la medida de la temperatura de la capa de catalizador en los tubos de reacción. Se usó salitre como medio térmico.

El tubo de reacción proporcionado en la posición A de la Figura 14 se empaquetó con bolas de alúmina hasta una altura de 1,7 m, una mezcla que contenía un 70 % de un catalizador de Mo-Bi-Fe preparado siguiendo un procedimiento convencional y un 30 % de bolas de alúmina en proporción en volumen hasta una altura de 3 m sobre la misma y bolas de alúmina hasta una altura de 0,3 m sobre la misma.

Se alimentó un gas mixto que consistía en un 9 % en moles de propileno, un 71 % en moles de aire, un 10 % en moles de vapor, nitrógeno, y similar, en flujo descendente en condiciones de un tiempo de contacto de 3 segundos. La temperatura del medio térmico es 320 °C en este momento.

El sitio de temperatura de pico de la capa de catalizador en este momento fue este lado del deflector (primer deflector, es decir, el deflector más alto en posición de los deflectores que se muestran en la Figura 14) y la temperatura de pico de la capa de catalizador fue de 400 °C. El aumento de pérdida de presión del tubo de reacción después de una operación de 1 año y una operación de 2 años fue de 0,1 kPa y 0,15 kPa, respectivamente.

Aquí, la expresión "aumento de pérdida de presión" se refiere a un fenómeno de aumento de presión en el interior de los tubos de reacción causado por una carbonización de las materias primas de reacción debido a una temperatura demasiado elevada que obstruye los tubos de reacción. La pérdida de presión se determina: alimentando aire o nitrógeno en un volumen igual que el volumen de gas alimentado durante la reacción en los respectivos tubos de reacción; y midiendo la presión del puerto de entrada del tubo de reacción.

<Ejemplo 2>

El tubo de reacción proporcionado en la posición B (próxima a A) en la Figura 14 se empaquetó con bolas de alúmina hasta una altura de 1,5 m, una mezcla que contiene un 70 % del mismo catalizador que en el Ejemplo 1 y un 30 % de bolas de alúmina en proporción en volumen hasta una altura de 3 m sobre la misma y bolas de alúmina hasta una altura de 0,5 m sobre la misma.

El sitio de temperatura de pico de la capa de catalizador en este momento estaba en el sitio de conexión del primer deflector y el tubo de reacción y la temperatura de pico de la capa de catalizador fue de 415 °C. El aumento de pérdida de presión del tubo de reacción después de una operación de 1 año fue de 0,5 kPa. El tubo de reacción se obstruyó completamente después de una operación de 2 años y el aumento de pérdida de presión no se pudo medir. Como se ha descrito anteriormente, el sitio de temperatura de pico de la capa de catalizador localizado en el sitio de conexión provoca una reacción excesiva y la obstrucción del tubo de reacción debido a que la retirada del calor de reacción es insuficiente, lo que también es evidente a partir de la elevada temperatura de pico de la capa de catalizador.

Como es evidente a partir de los Ejemplos 1 y 2, la presente invención puede proporcionar un método de oxidación catalítica en fase de vapor que puede prevenir de forma eficaz la formación de puntos calientes y llevar a cabo una operación estable durante un período de tiempo prolongado y con una vida de catalizador prolongada, sin obstruir los tubos de reacción, mediante la determinación de las especificaciones de empaquetado del catalizador en los tubos de reacción de modo que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador en el interior de los tubos de reacción no se localicen en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción.

Aplicabilidad industrial

La presente invención proporciona un método de oxidación catalítica en fase de vapor para obtener un gas producto de reacción que puede evitar de forma eficaz la formación de puntos calientes y llevar a cabo una operación estable con un alto rendimiento de gas producto de reacción durante un período de tiempo prolongado y con una vida de catalizador prolongada, sin obstruir los tubos de reacción: usando un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que tiene una pluralidad de tubos de reacción y deflectores para cambiar la ruta del flujo del medio térmico; haciendo circular el medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción; y alimentando el gas materia prima en el interior de los tubos de reacción empaquetados con un catalizador.

Además, la presente invención puede realizar el reactor multitubular o el método de oxidación catalítica en fase de vapor empleando el reactor multitubular que ejerce la pluralidad de efectos significativos mencionados anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Método de oxidación catalítica en fase de vapor que comprende: usar un reactor de tipo intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que tiene una pluralidad de tubos de reacción (1a, 1b, 1c) y deflectores (6a, 6b, 6c) conectados a los tubos de reacción (1a, 1b, 1c) a través de sitios de conexión para cambiar una ruta del flujo de un medio térmico (Hm) que fluye por el exterior de los tubos de reacción (1a, 1b, 1c); hacer circular el medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción (1a, 1b, 1c); alimentar un gas materia prima de reacción (Rg) en el interior de los tubos de reacción (1a, 1b, 1c) empaquetados con un catalizador para obtener un gas producto de reacción,
caracterizado por que el método comprende establecer especificaciones de empaquetado del catalizador en los tubos de reacción (1a, 1b, 1c) de modo que los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador de los tubos de reacción (1a, 1b, 1c) no se localicen en los sitios de conexión entre los deflectores (6a, 6b, 6c) y los tubos de reacción (1a, 1b, 1c)
proporcionando al menos dos capas de catalizador que tienen diferentes especificaciones de empaquetado del catalizador en un tubo de reacción (1a, 1b, 1c), y
en el que el tubo de reacción (1a, 1b, 1c) tiene una pluralidad de zonas de reacción, transfiriéndose longitudinalmente los sitios de temperatura de pico de la capa de catalizador a lo largo del tubo de reacción (1a, 1b, 1c) mediante el cambio de las longitudes de las zonas de reacción.
2. El método de oxidación catalítica en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los puntos para establecer las especificaciones de empaquetado del catalizador comprenden un tipo de catalizador, una cantidad de catalizador, una forma del catalizador, el método para diluir el catalizador y las longitudes de las zonas de reacción.
3. El método de oxidación catalítica en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el método comprende oxidar propano, propileno, y/o isobutileno con oxígeno molecular a través del método de oxidación catalítica en fase de vapor para producir ácido (met)acrílico.

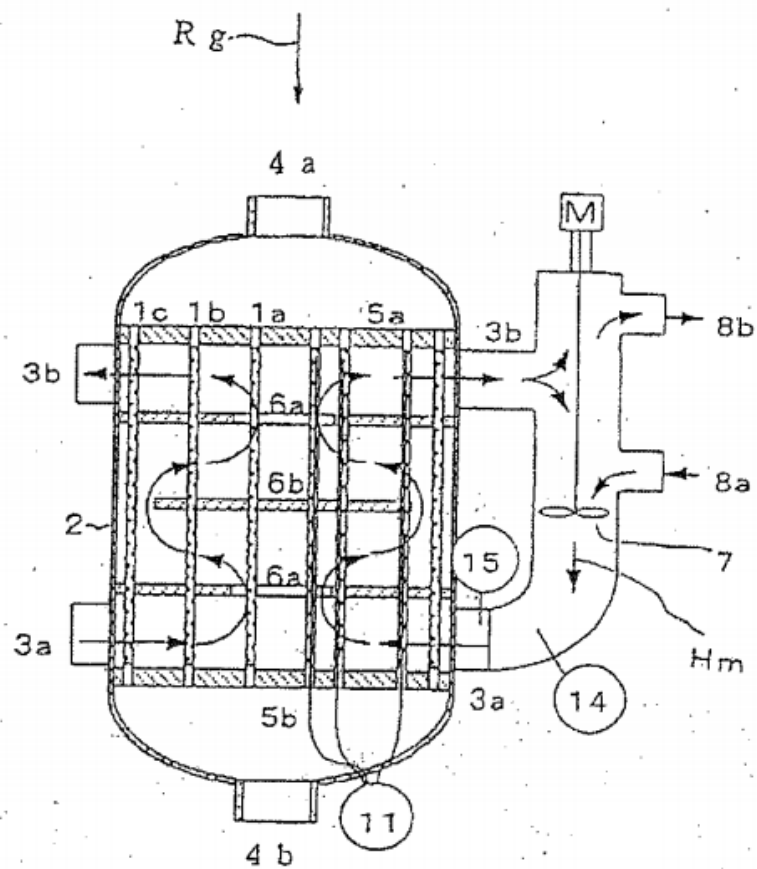


FIG. 1.

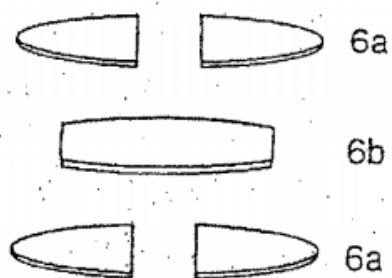


FIG. 2

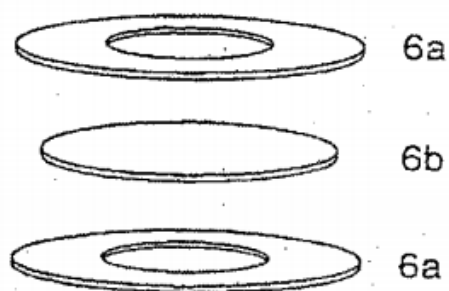


FIG. 3

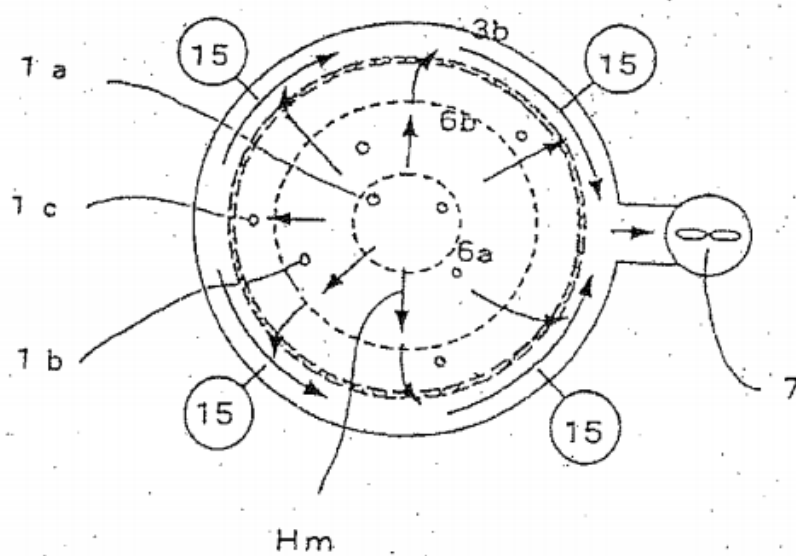


FIG. 4

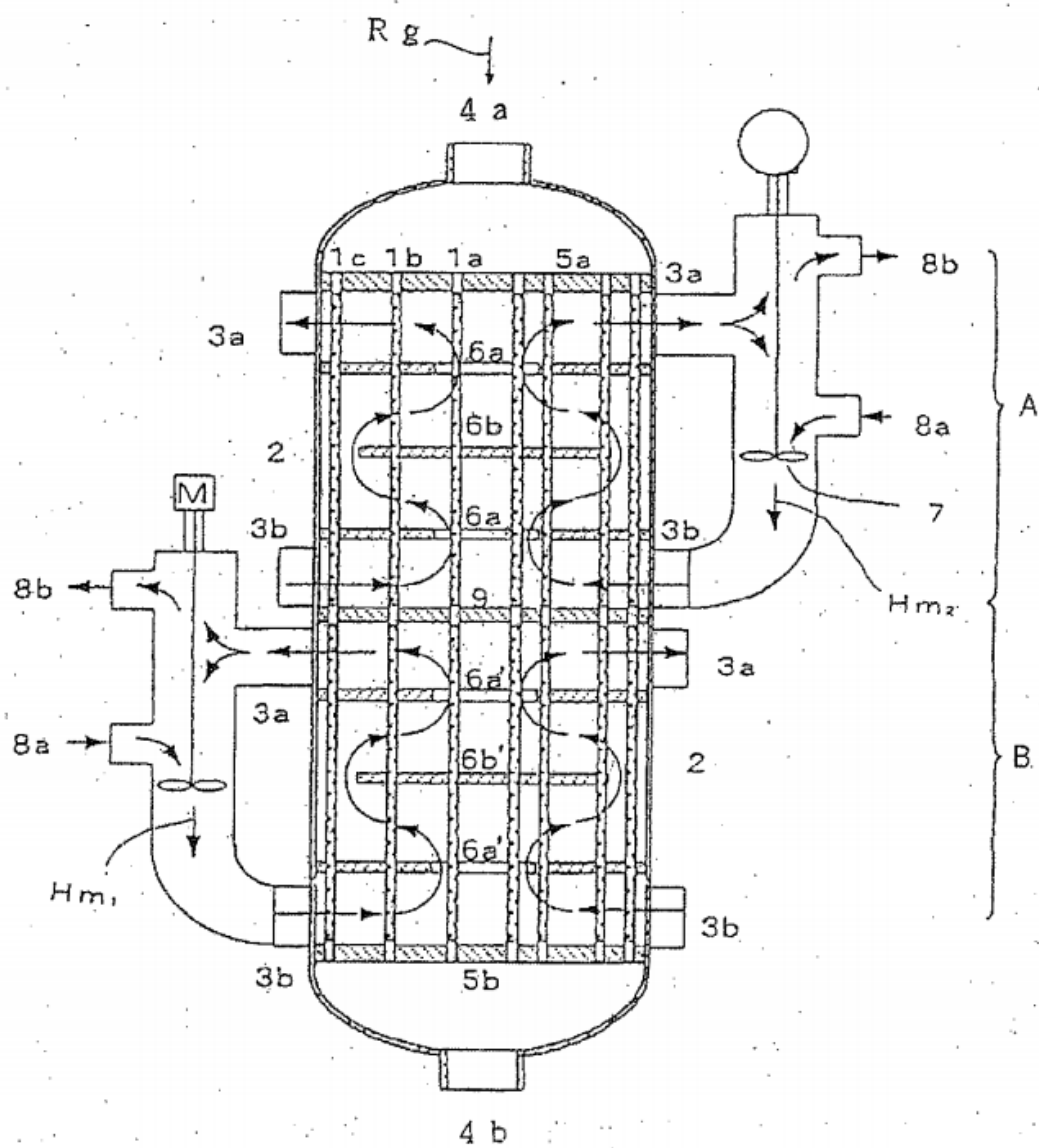


FIG. 5

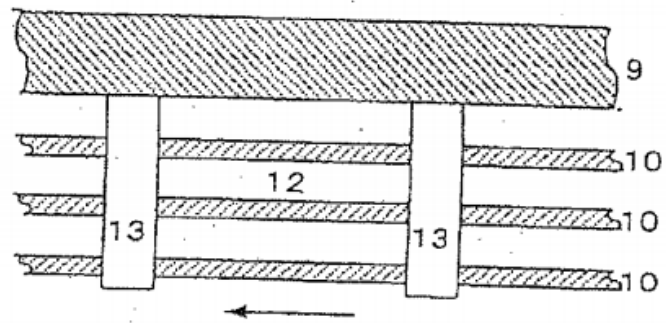


FIG. 6

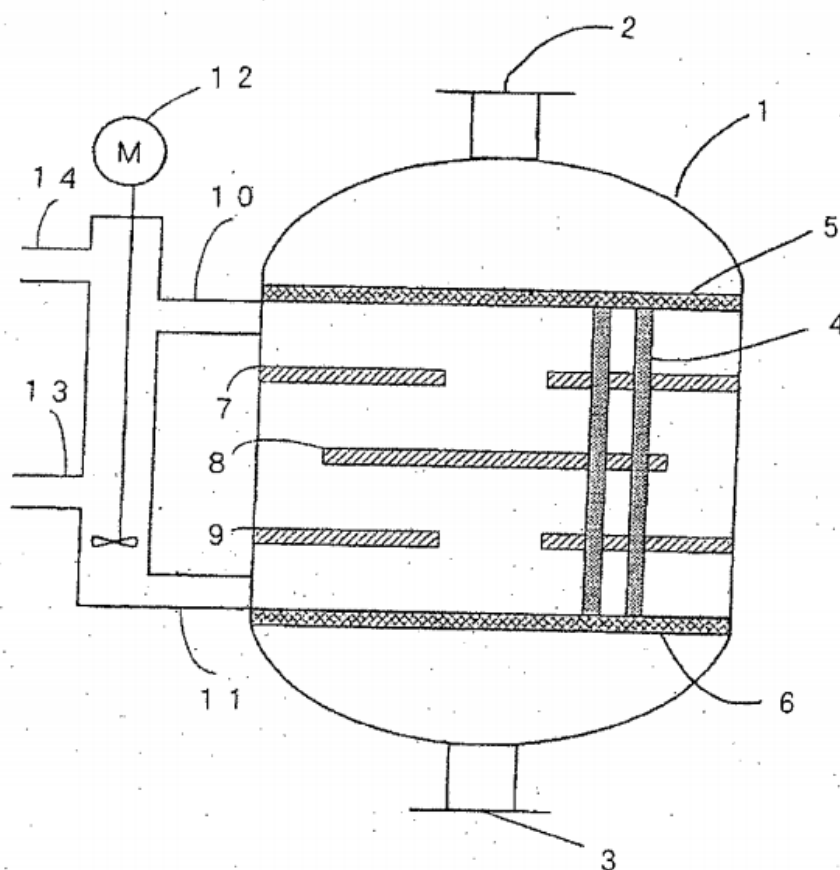


FIG. 7

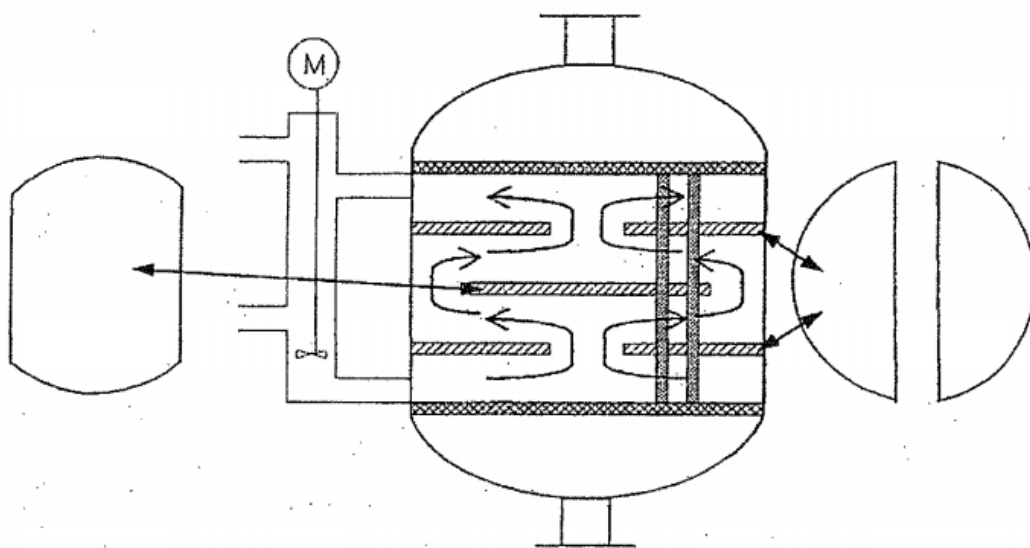


FIG. 8

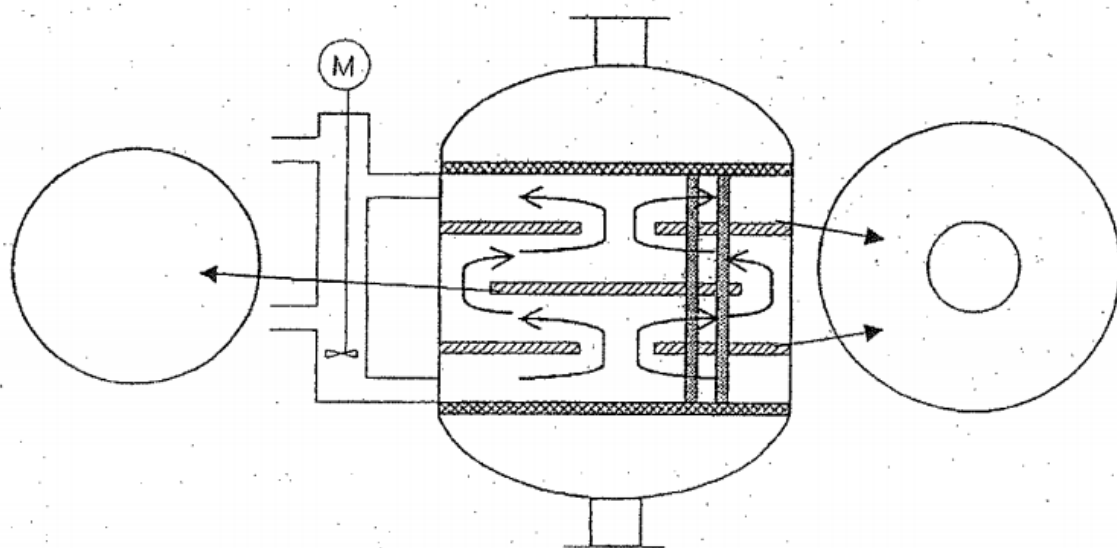


FIG. 9

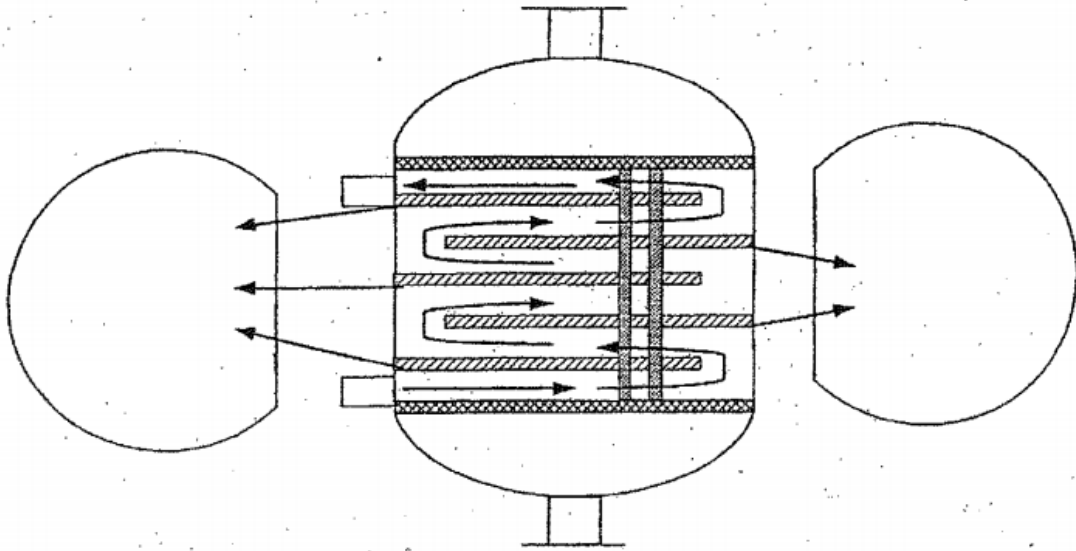


FIG. 10

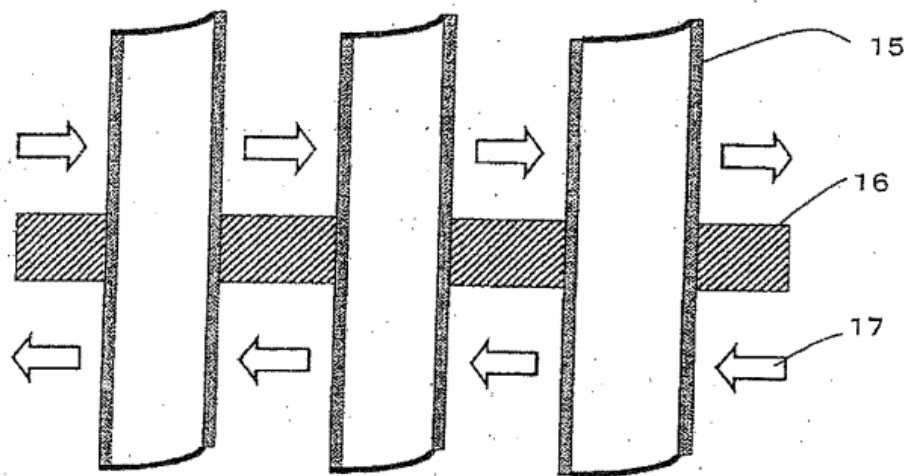


FIG. 11

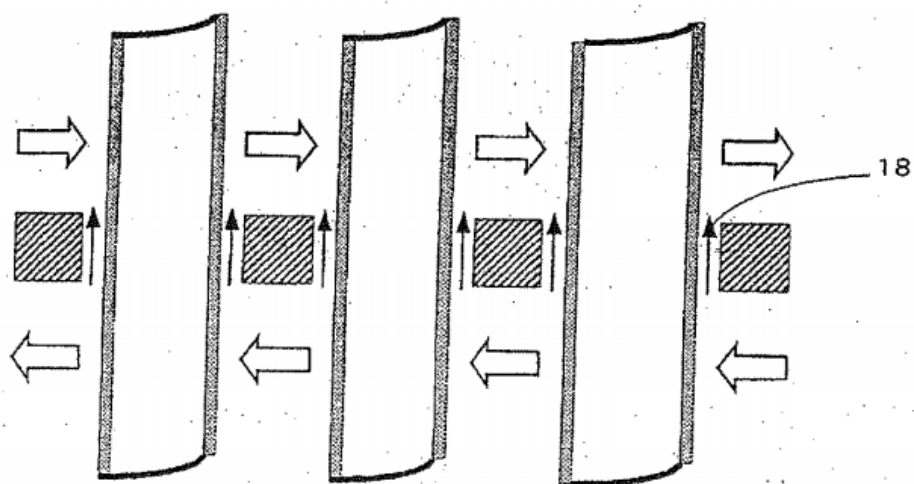
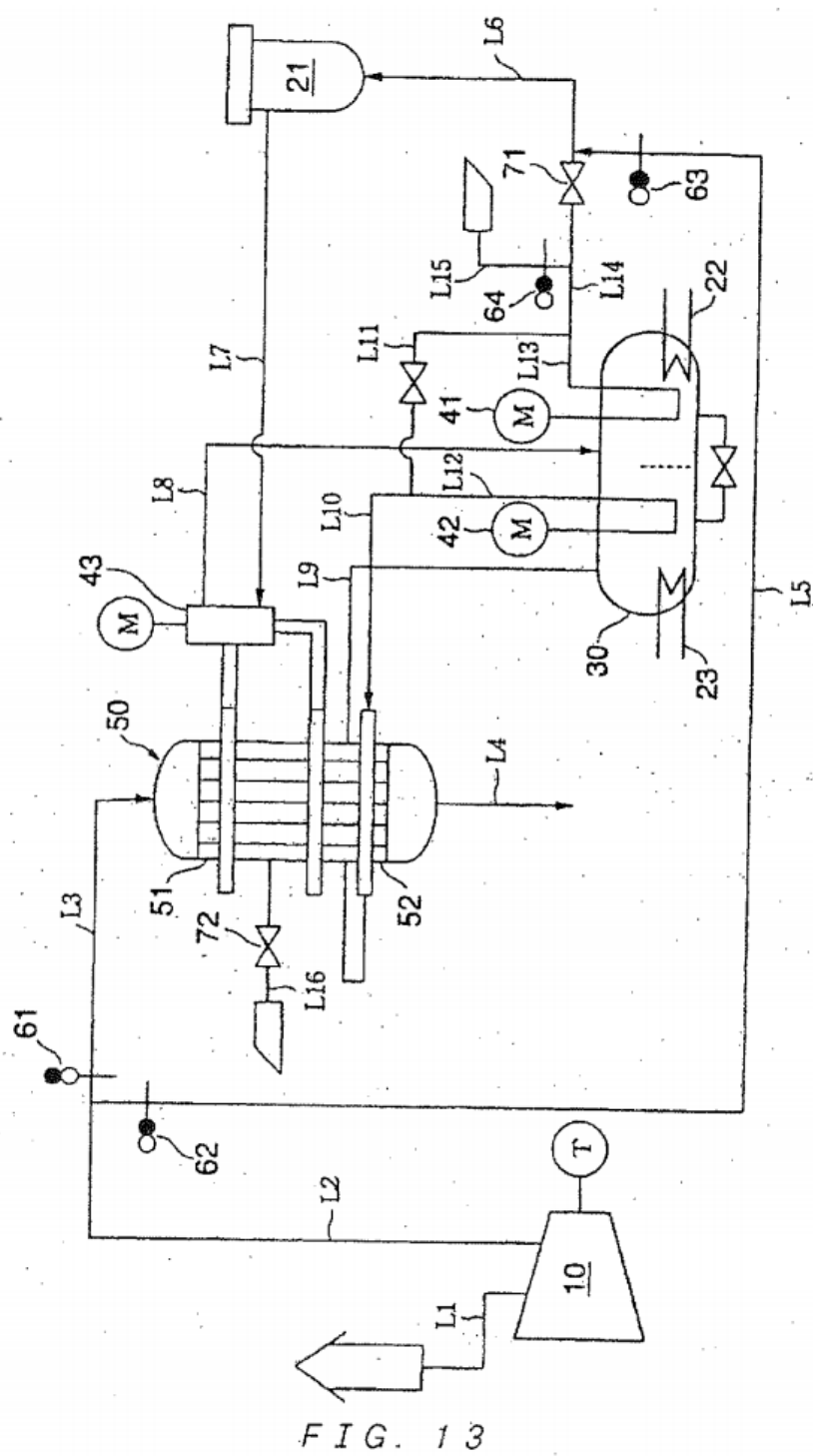


FIG. 12



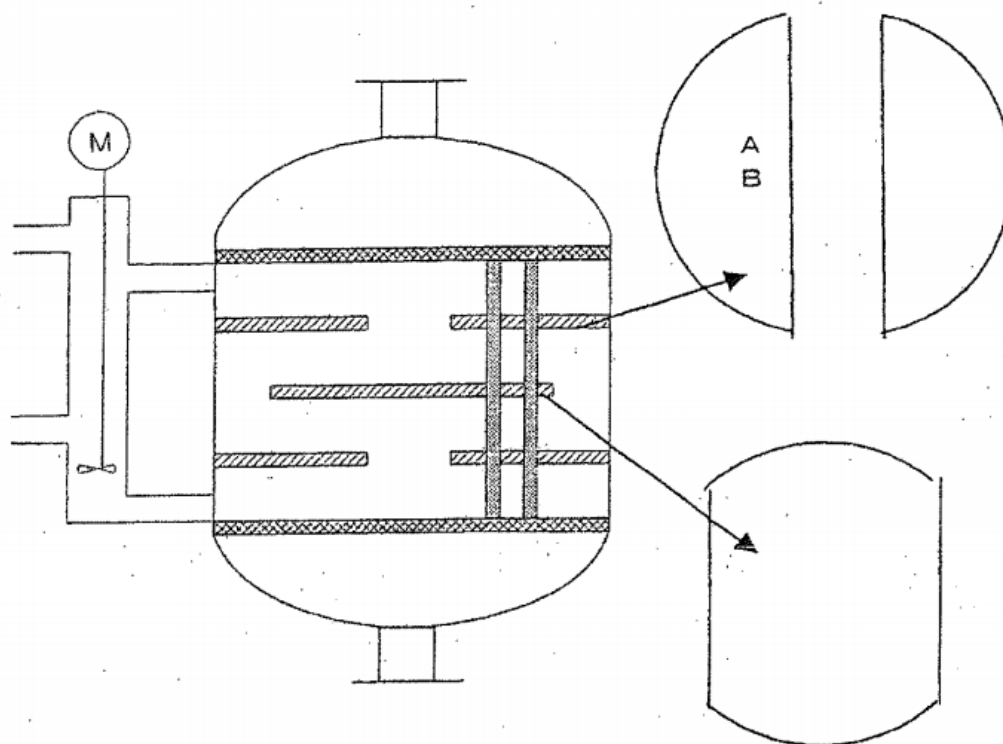


FIG. 14