

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 089**

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)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2003 PCT/JP2003/00160**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2003 WO03059857**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2003 E 03700524 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 1471046**

54 Título: **Uso de un reactor multitubular para la producción de (met)acroleína y/o ácido (met)acrílico**

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:
08.07.2019

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;
JINNO, KIMIKATSU;
OGAWA, YASUSHI y
SUZUKI, YOSHIRO

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 719 089 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

Uso de un reactor multitubular para la producción de (met)acroleína y/o ácido (met)acrílico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un uso de un reactor multitubular para la 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.

15

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.

30

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.

45

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 ascendente.

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.

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.

El documento US 4 461 327 da a conocer un procedimiento y una disposición para cargar un reactor tubular con sólidos granulares.

El documento US 5 821 390 se refiere a una oxidación en fase gaseosa catalítica de propeno para dar acroleína usando un reactor multitubular.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un reactor multitubular para la 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 que mejora la vida de un catalizador empaquetado dentro de los tubos de reacción y para evitar la reducción del rendimiento de un producto objetivo.

La presente invención proporciona un uso de un reactor multitubular tal como se define en la reivindicación 1. Características adicionales preferidas en relación con la invención son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

A continuación en el presente documento se describirá la presente invención en más detalle.

<Reactor multitubular para la presente invención>

5 Un reactor multitubular para la presente invención 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.

10 En el reactor multitubular para la presente invención, 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 en la presente invención 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.

20 Se describirá un resumen del reactor multitubular para la presente invención 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.

25 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.

30 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.

35 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.

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

45 Es decir, cada uno de los tubos de reacción se selecciona 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 multitubular para la presente invención, 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65

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.

5 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.

10 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 de apertura de la placa porosa o cambiando los intervalos de las hendiduras.

15 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.

20 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 a continuación alcanzar la pared interna de la carcasa 2.

25 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 circulación 7 para circular de nuevo en la carcasa 2.

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

35 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.

40 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.

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

50 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.

55 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.

60 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.

65 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.

5 El tubo de reacción 1b está conectado a los 3 deflectores 6a, 6b y 6a 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.

10 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.

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

20 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.

25 La Figura 5 muestra otro ejemplo de un reactor 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.

30 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.

35 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.

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65 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.

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

10 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.

10 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.

15 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.

25 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.

25 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.

30 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

65 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.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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 divulgación también se puede aplicar al sentido de flujo opuesto.

30 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.

35 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.

40 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.

45 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 proporciona al menos por encima de la placa de tubo superior 5a.

50 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.

55 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.

60 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 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.

65

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.

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.

La presente divulgación 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.

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 divulgación 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.

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 suficientemente el gas de reacción y prevenir que la (met)acroleína provoque una reacción de autooxidación.

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 la gas materia prima aumenta debido a que el gas se calienta por el calor de reacción.

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. De acuerdo con la presente divulgación, 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.

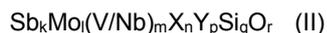
La composición del catalizador de la primera etapa de reacción (para una reacción que convierte una olefina en un aldehído insaturado o un ácido insaturado) que se puede usar preferentemente en la presente divulgación está representada mediante la siguiente fórmula general (I).



(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 de la presente divulgación, 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 en la presente divulgación 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; y $1 \leq k \leq 100$, $1 \leq l \leq 100$, $0,1 \leq m \leq 50$, $1 \leq n \leq 100$, $0,1 \leq p \leq 50$, $1 \leq q \leq 100$; y r es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los respectivos elementos).

En el reactor multitubular de la presente divulgación, 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 de la presente divulgación 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.

La forma de un catalizador usado en la presente divulgación 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.

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.

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 de la presente divulgación 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.

De acuerdo con la presente divulgación, 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 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 autores de la presente divulgación 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 divulgación.

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.

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.

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.

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

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

5 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.

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

15 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.

20 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.

25 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 divulgación como catalizador usado en la primera etapa de reacción para obtener la olefina mencionada anteriormente a partir de aldehído insaturado o ácido insaturado.

30 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.



35 (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 $0 \leq f \leq 3$; y g es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los respectivos elementos).

40 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.

45 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.

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

55 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.

60 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.

65 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.

5 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.

10 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.

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

20 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.

25 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.

30 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 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.

55 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.

<Segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor>

Los autores de la presente divulgación han encontrado que la temperatura del gas de proceso en la proximidad del puerto de descarga de producto del reactor puede reducirse para prevenir una reacción de autooxidación, incluso en condiciones de alta concentración de producto diluyendo el catalizador con la sustancia inerte para reducir la temperatura máxima de la capa de catalizador dentro de los tubos de reacción y empleando un método de circulación de medio térmico de tipo a contracorriente, para así completar la presente divulgación.

Es decir, lo esencial del segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor es tal como se describe a continuación.

El segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor es un método de obtención de (met)acroleína y/o ácido (met)acrílico por oxidación de propileno, propano, isobutileno y/o (met)acroleína mediante oxidación catalítica en fase de vapor con un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multitubular que tiene: una carcasa cilíndrica que tiene un puerto de alimentación de materia prima y un puerto de descarga de producto; una pluralidad de tubos con forma de anillo dispuestos en una periferia externa de la carcasa cilíndrica para introducir o descargar un medio térmico en o desde la carcasa cilíndrica; un dispositivo de circulación que conecta la pluralidad de tubos con forma de anillo entre sí; una pluralidad de tubos de reacción restringidos por una pluralidad de placas de tubo del reactor y que contienen un catalizador; y una pluralidad de deflectores dispuestos en una dirección longitudinal de los tubos de reacción para cambiar una dirección del medio térmico introducido en la carcasa, en el que el método comprende: empaquetar un catalizador de Mo-Bi y/o catalizador de Sb-Mo en los tubos de reacción de modo que la actividad aumenta desde una entrada de gas de proceso hasta una salida de gas de proceso de los tubos de reacción; y permitir que el medio térmico y el gas de proceso fluyan a contracorriente.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor.

- 5 Generalmente se usa un reactor multitubular cuando el calor de reacción es extremadamente grande como en una reacción de oxidación y cuando la productividad del reactor debe mejorarse protegiendo un catalizador mediante un control riguroso de la temperatura de reacción de catalizador y manteniendo un alto rendimiento de catalizador.

10 Recientemente, la producción de ácido acrílico a partir de propileno o propano, o la producción de ácido metacrílico a partir de isobutileno (denominadas a continuación en el presente documento, de manera colectiva, producción de ácido (met)acrílico) ha aumentado significativamente con el aumento de la demanda. Se han construido muchas plantas en todo el mundo, y la escala de producción por planta ha aumentado hasta 100.000 toneladas o más al año. El aumento de la escala de producción de una planta requiere el aumento de la producción por reactor de oxidación. Como resultado, ha aumentado la carga sobre un reactor de oxidación catalítica en fase de vapor para propileno o isobutileno. Junto con el aumento de la carga, se ha requerido que el reactor multitubular proporcione un rendimiento superior en cuanto al aumento de la cantidad de eliminación de calor, y el desarrollo del reactor multitubular se ha vuelto importante.

20 La segunda oxidación catalítica en fase de vapor es un método de oxidación catalítica en fase de vapor que comprende oxidar un reactivo oxidable mediante oxidación catalítica en fase de vapor con un gas que contiene oxígeno molecular usando un reactor multitubular que tiene: una carcasa cilíndrica que tiene un puerto de alimentación de materia prima y un puerto de descarga de producto; una pluralidad de tubos con forma de anillo dispuestos en una periferia externa de la carcasa cilíndrica para introducir o descargar un medio térmico en o desde la carcasa cilíndrica; un dispositivo de circulación para conectar la pluralidad de tubos con forma de anillo entre sí; 25 una pluralidad de tubos de reacción restringidos por una pluralidad de placas de tubo del reactor y que contienen un catalizador; y una pluralidad de deflectores dispuestos en una dirección longitudinal para cambiar una dirección del medio térmico introducido en la carcasa, estando el método caracterizado porque comprende: empaquetar un catalizador de Mo-Bi y/o catalizador de Sb-Mo en los tubos de reacción de modo que la actividad aumenta desde una entrada de gas de proceso hasta una salida de gas de proceso de los tubos de reacción; y permitir que el medio 30 térmico y el gas de proceso fluyan a contracorriente.

En particular, el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor es un método de oxidación catalítica en fase de vapor de obtención de (met)acroleína y/o ácido (met)acrílico mediante oxidación catalítica en fase de vapor de propileno, propano o isobutileno y/o (met)acroleína como reactivo oxidable con un gas que contiene oxígeno molecular.

En el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor, el término "gas de proceso" se refiere a un gas implicado en una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor que incluye un reactivo oxidable como gas materia prima, un gas que contiene oxígeno molecular y productos obtenidos.

40 A continuación en el presente documento, se describirá un modo de realización del segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor con referencia a la Figura 1. Los tubos de reacción 1b y 1c están dispuestos en la carcasa 2 del reactor multitubular, fijados sobre las placas de tubo 5a y 5b. Un puerto de alimentación de materia prima como una entrada de un gas materia prima o un puerto de descarga de producto como una salida de los productos están representados por los números de referencia 4a o 4b. Siempre que el gas de proceso y el medio térmico estén a contracorriente, el sentido de flujo del gas de proceso no está limitado. En la Figura 1, el sentido de flujo del medio térmico dentro de la carcasa se indica mediante flechas como flujo ascendente, y por tanto el número de referencia 4a representa el puerto de alimentación de materia prima. El tubo con forma de anillo 3a para introducir el medio térmico se proporciona en la periferia externa de la carcasa. El medio térmico presurizado con la bomba de circulación 7 del medio térmico fluye hacia arriba dentro de la carcasa desde el tubo con forma de anillo 3a. El sentido de flujo del medio térmico se cambia disponiendo de manera alterna una pluralidad del deflector perforado 6a que tiene una parte de abertura en la proximidad del centro de la carcasa y el deflector perforado 6b proporcionado para tener una parte de abertura entre el deflector y la periferia externa de la carcasa. Después se devuelve el medio térmico desde el tubo con forma de anillo 3b hasta la bomba de circulación. Una parte del medio 55 térmico que absorbe el calor de reacción fluye hacia el tubo de descarga proporcionado en la parte superior de la bomba de circulación 7, se enfría con el intercambiador de calor (no mostrado) y se introduce de nuevo en el reactor desde la línea de alimentación de medio térmico 8a. La temperatura de medio térmico se ajusta ajustando la temperatura o el caudal de un medio térmico de retorno introducido desde la línea de alimentación de medio térmico 8a hasta el termómetro de control 14.

60 La temperatura de medio térmico se ajusta de modo que una diferencia de temperatura del medio térmico entre la línea de alimentación de medio térmico 8a y el línea de extracción de medio térmico 8b es de 1°C a 10°C, preferiblemente de 2 °C a 6 °C, aunque dependiendo del rendimiento del catalizador usado.

65 Preferiblemente se proporciona una placa rectificadora de flujo (no mostrada) en una parte de placa de cuerpo dentro de los tubos con forma de anillo 3a y 3b para minimizar una distribución de caudal del medio térmico en una

dirección circunferencial. Se usa una placa porosa o una placa con hendiduras como placa rectificadora de flujo, y el flujo de medio térmico se ajusta cambiando el área de apertura de la placa porosa o los intervalos de hendiduras de modo que el medio térmico fluye al mismo caudal desde toda la circunferencia. La temperatura dentro de los tubos con forma de anillo (3a, preferiblemente también 3b) puede monitorizarse proporcionando la pluralidad de termómetros 15.

El número de deflectores proporcionados dentro de la carcasa no está particularmente limitado, pero de manera habitual se proporcionan preferiblemente tres deflectores (2 deflectores de tipo 6a y 1 deflector de tipo 6b). Los deflectores previenen un flujo ascendente del medio térmico, cambian el flujo del medio térmico a una dirección lateral con respecto a una dirección axial de los tubos de reacción. El medio térmico converge desde una parte periférica externa hasta una parte central de la carcasa, cambia de dirección en la parte de abertura del deflector 6a, fluye hasta la parte periférica externa de la carcasa y alcanza el cilindro externo de la carcasa. El medio térmico cambia de dirección de nuevo en una periferia externa del deflector 6b, converge hasta la parte central, fluye hacia arriba a través de la parte de abertura del deflector 6a, fluye a lo largo de la placa de tubo superior 5a hacia la periferia externa de la carcasa, y fluye a través del tubo con forma de anillo 3b para circular hasta la bomba.

Los termómetros 11 se insertan en los tubos de reacción dispuestos dentro del reactor y se transmiten señales al exterior del reactor, para así registrar distribuciones de temperatura de las capas de catalizador en una dirección axial del reactor. Se insertan múltiples termómetros en los tubos de reacción y un termómetro mide temperaturas de 5 a 20 puntos en una dirección axial del tubo.

Los tubos de reacción se clasifican en dos tipos dependiendo de sus colocaciones con respecto a partes de abertura de los tres deflectores, es decir, sus sentidos de flujo del medio térmico.

El tubo de reacción 1b está restringido por los tres deflectores 6a, 6b y 6c, y la mayor parte de los tubos de reacción están dispuestos en esta región. El sentido de flujo del medio térmico en toda la región del tubo de reacción 1b forma sustancialmente un ángulo recto con una dirección axial de los tubos de reacción. El tubo de reacción 1c está en la proximidad de la periferia externa de la carcasa, no está restringido por el deflector 6b y se proporciona en la parte periférica externa del deflector 6b. La parte central del tubo de reacción 1c está en una región en la que cambia el sentido de flujo del medio térmico, en esta región, es decir, en la parte central del tubo de reacción 1c, el medio térmico fluye en paralelo con una dirección axial de los tubos de reacción.

La Figura 4 muestra una vista del reactor de la Figura 1 visto desde arriba. No sólo el flujo del medio térmico se vuelve paralelo con la dirección axial de los tubos de reacción, sino que además el caudal del medio térmico se vuelve extremadamente pequeño para proporcionar una eficiencia de transferencia térmica extremadamente escasa en la región en la que el medio térmico converge en la parte de abertura del deflector 6a, es decir, en el centro de la carcasa. Por tanto, los tubos de reacción no se proporcionan en la parte central de la región en la segunda reacción de oxidación catalítica en fase de vapor.

Los deflectores usados en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor incluyen: el deflector 6a que tiene una parte de abertura en la proximidad de la parte central de la carcasa; y el deflector 6b que tiene una abertura entre la parte periférica externa del deflector 6b y el cilindro externo de la carcasa. El medio térmico cambia de dirección en las partes de abertura respectivas, impidiendo un flujo de derivación del medio térmico y permitiendo un cambio de caudal. Pueden aplicarse deflectores no circulares de tipo segmento mostrados en la Figura 2 o deflectores de tipo disco mostrados en la Figura 3 siempre que los deflectores estén dispuestos tal como se describe. La relación entre el sentido de flujo del medio térmico y la dirección axial de los tubos de reacción no cambia con ambos tipos de deflectores.

Los deflectores de tipo disco se usan particularmente con frecuencia como deflectores generales. Un área de apertura en la parte central del deflector 6a es preferiblemente de un 5 a un 50 %, más preferiblemente de un 10 a un 30 % de un área en sección de la carcasa. El área de apertura entre el deflector 6b y la placa de cuerpo de carcasa 2 es preferiblemente de un 5 a un 50 %, más preferiblemente de un 10 a un 30 % de un área en sección de la carcasa. Una proporción de abertura demasiado pequeña de los deflectores (6a y 6b) proporciona una ruta de flujo larga del medio térmico, aumentando una pérdida de presión entre los tubos con forma de anillo (3a y 3b) y requiriendo una alta potencia para la bomba de circulación de medio térmico 7. Una proporción de abertura demasiado grande de los deflectores aumenta el número de los tubos de reacción (1c).

La mayoría de los deflectores están dispuestos a separaciones iguales (separación entre deflectores 6a y 6b, y separación entre deflector 6a y cada una de las placas de tubo 5a y 5b), pero no se necesita que los deflectores estén dispuestos a separaciones iguales. Es preferible que se garantice un caudal requerido del medio térmico determinado por el calor de reacción de oxidación generado dentro de los tubos de reacción y una pérdida de presión del medio térmico permanezca baja. Las posiciones de puntos calientes en una distribución de temperatura en los tubos de reacción y las posiciones de deflector no deben ser las mismas con respecto al tubo con forma de anillo 3a en la entrada del medio térmico. Esto se debe a que el caudal del medio térmico disminuye en la proximidad de la superficie de deflector, proporcionando un coeficiente de transferencia térmica pequeño. Por tanto, la temperatura de punto caliente aumenta adicionalmente cuando las posiciones de deflector se solapan con las

posiciones de punto caliente.

Preferiblemente se realizan estudios para impedir que la posición de punto caliente esté ubicada en la misma posición que los deflectores, mediante experimentos con dispositivos a escala pequeña (tales como instalación de ensayo y una instalación piloto) o simulación informática llevada a cabo de antemano.

Los tipos y las proporciones de componentes de gas materia prima y la importancia de un empaquetamiento uniforme del catalizador son los mismos que para el reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación. Se ha de observar que, en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor, la concentración de propileno, propano o isobutileno en el gas materia prima es preferiblemente de un 6 a un 10 % en moles.

La disposición del catalizador en capas dentro de los tubos de reacción, lo cual aumenta la actividad desde la entrada de gas materia prima hasta la salida, puede suprimir la formación de puntos calientes y el almacenamiento de calor de las partes de punto caliente. Por tanto, la reacción puede llevarse a cabo de manera segura y eficiente, para así obtener mejoras en la productividad sin reducir la vida del catalizador.

Pueden aplicarse diversos métodos para cambiar la actividad catalítica dentro de los tubos de reacción al empaquetamiento de catalizador a los tubos de reacción del reactor multitubular según el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor. Los ejemplos de los mismos incluyen: un método de usar catalizadores que tienen diferentes actividades catalíticas ajustando composiciones de catalizadores; y un método de ajustar las actividades mezclando partículas de catalizador con partículas de sustancia inerte y diluyendo el catalizador. De manera específica, un catalizador que tiene una alta proporción de las partículas de sustancia inerte y un catalizador que tiene una baja proporción de las partículas de sustancia inerte se empaquetan en la parte de entrada de gas materia prima de los tubos de reacción y la parte de salida de los tubos de reacción, respectivamente. La proporción de las partículas de sustancia inerte usada difiere dependiendo del catalizador. La proporción de las partículas de sustancia inerte usada en una primera etapa es con frecuencia de 0,3 a 0,7. La proporción de las partículas de sustancia inerte usada en una segunda etapa es de manera adecuada de 0,5 a 1,0. Generalmente se adoptan de dos a cinco etapas en el cambio de actividad y la dilución del catalizador.

No se necesita que el grado de dilución del catalizador empaquetado en los tubos de reacción sea el mismo para todos los tubos de reacción. Por ejemplo, una parte en la proximidad del centro de tubo de reacción dentro del tubo de reacción 1b tiene una temperatura de punto caliente alta, y por tanto tiene una alta posibilidad de deterioro de catalizador. Para prevenir el deterioro de catalizador, el tubo de reacción en tal parte puede tener una menor proporción de la sustancia inerte en la primera etapa en comparación con las de los tubos de reacción en otras partes y, por otro lado, puede tener una mayor proporción del catalizador en la segunda etapa en comparación con las de los tubos de reacción en otras partes. Diferentes conversiones de reacción de los tubos de reacción respectivos afectan al rendimiento o la conversión promedio de todo el reactor. Por tanto, aunque se cambie el grado de dilución, es preferible establecer los tubos de reacción respectivos para obtener las mismas conversiones.

El tipo y la forma de la sustancia inerte usada en el segundo método de reacción de oxidación catalítica en fase de vapor son los mismos que los del reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación.

El gas materia prima que fluye a través de los tubos de reacción se calienta mientras fluye en primer lugar a través de capas de catalizador empaquetadas en las partes de entrada de gas materia prima de los tubos de reacción y que tienen una baja actividad catalítica, y alcanza una temperatura de comienzo de reacción. La materia prima (propileno o isobutileno) se oxida mediante una reacción de oxidación por un catalizador incluido en capas sucesivas en los tubos de reacción y se calienta hasta una temperatura superior mediante el calor de la reacción de oxidación. El peso de reacción es el máximo en las capas de catalizador en la proximidad de la entrada de gas materia prima. Generalmente el calor de reacción generado aumenta la temperatura del gas materia prima cuando el calor de reacción es mayor que la retirada de calor mediante el medio térmico, formando así los puntos calientes. Los puntos calientes, aunque dependen del ajuste de la actividad catalítica, con frecuencia se forman en posiciones desde la entrada de gas materia prima de los tubos de reacción hasta de un 10 a un 80 % de la longitud completa de los tubos de reacción. Por ejemplo, los puntos calientes se forman en posiciones a de 0,3 a 3,2 m desde la entrada de gas materia prima de los tubos de reacción que tienen de 3 a 4 m de longitud.

El efecto del calor de reacción generado sobre el catalizador, la temperatura de medio térmico en la producción de acroleína mediante una reacción de oxidación de propileno con un gas que contiene oxígeno molecular, la temperatura máxima permisible de los puntos calientes, el tipo del medio térmico usado en la segunda reacción de oxidación catalítica en fase de vapor, y el efecto de un estado fluido del medio térmico sobre la eficiencia de retirada de calor son los mismos que los del reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación.

Los diámetros internos de los tubos de reacción que afectan significativamente a la velocidad lineal de gas son muy importantes porque: dentro de los tubos de reacción que contienen un catalizador de oxidación dentro del reactor de oxidación está en una fase de vapor; la velocidad lineal de gas está limitada por la resistencia del catalizador; y el coeficiente de transferencia térmica dentro de los tubos de reacción es muy pequeño, volviéndose la transferencia térmica determinante de la tasa.

Los diámetros internos de los tubos de reacción del reactor multitubular según el segundo método de reacción de oxidación catalítica en fase de vapor dependen de la cantidad del calor de reacción y del tamaño de partícula del catalizador dentro de los tubos de reacción, pero el diámetro interno es preferiblemente de 10 a 50 mm, más preferiblemente de 20 a 30 mm. Diámetros internos demasiado pequeños de los tubos de reacción disminuyen la cantidad del catalizador empaquetado y aumentan el número de tubos de reacción con respecto a la cantidad necesaria del catalizador, requiriendo así un reactor grande. Por otro lado, diámetros internos demasiado grandes de los tubos de reacción proporcionan un área de superficie de tubo de reacción pequeña con respecto a la cantidad necesaria del catalizador, reduciendo así un área de transferencia térmica para la retirada del calor de reacción.

El segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor se aplica de manera adecuada a: una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor para obtener (met)acroleína por oxidación de propileno, propano o isobutileno con un gas que contiene oxígeno molecular; y una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor para obtener ácido (met)acrílico por oxidación de (met)acroleína con un gas que contiene oxígeno molecular. Se usa un óxido metálico mixto de múltiples componentes de Mo-Bi como catalizador para la oxidación de propileno, propano e isobutileno, y se usa un óxido metálico mixto de múltiples componentes de Sb-Mo como catalizador para la oxidación de acroleína para producir ácido acrílico.

Se ha de observar que el catalizador de Mo-Bi usado preferiblemente en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor es el mismo que el representado por la fórmula general (I) en el reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación. Se ha de observar que el catalizador de Mo-Bi usado en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor se produce preferiblemente mediante métodos dados a conocer en el documento JP 06-013096 B y similares, por ejemplo. Además, el catalizador de Sb-Mo se produce preferiblemente mediante métodos dados a conocer en el documento JP 06-38918 B y similares, por ejemplo.

El catalizador de Mo-Bi se produce siguiendo métodos de producción generales excepto porque se prepara por adelantado una sal de carbonato mixta de un componente C y Bi como compuesto de fuente de Bi, por ejemplo. La preparación de la sal de carbonato mixta de un componente C y B por adelantado implica, por ejemplo: mezclar cantidades predeterminadas de disoluciones en nitrato acuoso respectivas de Bi y del componente C; añadir las disoluciones en nitrato gota a gota a una disolución acuosa de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio mientras se mezcla el conjunto; y lavar el precipitado obtenido y secar el precipitado si es necesario.

La producción del catalizador de Mo-Bi incluye generalmente una etapa de integración de realizar la integración de compuestos de fuente de los elementos respectivos en un sistema acuoso y una etapa de calentamiento. En este caso, el término "integración de compuestos de fuente de los elementos respectivos en un sistema acuoso" significa integrar temporal o gradualmente disoluciones acuosas o dispersiones acuosas de los compuestos respectivos. En este caso, el término "compuestos de fuente de los elementos respectivos" no significa compuestos de los elementos respectivos solos, sino que incluye compuestos que contienen de manera colectiva múltiples elementos (tales como fosfomolibdato de amonio para Mo y P). Además, el término "integración" no significa integración de los compuestos de fuente de los elementos respectivos solos, sino que también incluye la integración con materiales de soporte tales como alúmina, sílice-alúmina y óxidos refractarios, que pueden usarse si es necesario.

Por otro lado, el "calentamiento" se lleva a cabo con los fines que incluyen: formación de óxidos separados y/u óxidos mixtos de los compuestos de fuente de los elementos respectivos; y/o formación de óxidos y/o compuestos mixtos de los óxidos mixtos obtenidos mediante integración; y/o tratamiento térmico de los productos de óxido mixto finales. Además, no se necesita aplicar el calentamiento a productos principalmente de integración de los compuestos de fuente de los elementos respectivos, y el calentamiento no se limita necesariamente a una vez.

Por tanto, en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor, el término "calentamiento" incluye calentar los compuestos de fuente de los elementos respectivos por separado y formar gradualmente los óxidos (y puede incluir formar óxidos mixtos). Además, el término "incluyendo una etapa de integración y una etapa de calentamiento" significa que pueden incluirse las etapas de secado, pulverización, moldeo y similares además de las dos etapas.

En el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor, el compuesto de fuente de Bi es subcarbonato de bismuto que es insoluble en agua y que contiene Mg, Ca, Zn, Ce y/o Sm. El compuesto se usa preferiblemente en forma de polvo. Los compuestos como materias primas para la producción de catalizador pueden consistir en partículas más grandes que el polvo pero consisten preferiblemente en partículas pequeñas, teniendo en cuenta la etapa de calentamiento para difusión térmica. Por tanto, si los compuestos como materias primas no consisten en partículas pequeñas, los compuestos se pulverizan preferiblemente antes de la etapa de calentamiento.

Un ejemplo específico del método de producción de catalizador según el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor es de la siguiente manera. Se añaden disoluciones acuosas de compuestos de hierro, cobalto y níquel, preferiblemente nitratos de los elementos respectivos, a una disolución acuosa adecuada de un compuesto de molibdeno, preferiblemente molibdato de amonio. Además, se añaden a la mezcla disoluciones acuosas de compuestos de sodio, potasio, rubidio, talio, boro, fósforo, arsénico y/o wolframio, preferiblemente sales solubles en

- 5 agua de los elementos respectivos. Además, se añade sílice particulada o coloidal a la mezcla si es necesario. A continuación, se añade polvo de subcarbonato de bismuto que contiene un componente C preparado por adelantado a la mezcla. Se prepara por adelantado subcarbonato de bismuto que contiene un componente C tal como se describió anteriormente: mezclando bismuto y disoluciones acuosas tales como Mg, Ca, Zn, Ce y/o Sm, preferiblemente disoluciones acuosas de nitratos de los elementos respectivos; añadiendo las disoluciones acuosas gota a gota a una disolución acuosa de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio mientras se mezcla el conjunto; y lavando la suspensión obtenida con agua y secando la suspensión.
- 10 A continuación, se agita de manera suficiente la suspensión obtenida y después se seca. El producto de torta secada se somete a tratamiento térmico en aire a de 250 a 350 °C durante un corto periodo de tiempo. En este caso, el producto sometido a tratamiento térmico obtenido ya contiene sales de hierro, cobalto y níquel con óxidos ácidos, pero contiene subcarbonato de bismuto que permanece principalmente en forma de la materia prima. Este hecho indica que puede añadirse subcarbonato de bismuto en cualquier momento.
- 15 El producto descompuesto obtenido se conforma para dar una forma arbitraria mediante métodos tales como moldeo por extrusión, compresión de comprimidos y moldeo de soporte. Después se somete el producto conformado a un tratamiento térmico final preferiblemente a de 450 a 650 °C durante de aproximadamente 1 a 16 horas.
- 20 Además, el catalizador de Sb-Mo usado preferiblemente en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor es el mismo que el representado por la fórmula general (II) en el reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación. El catalizador de Sb-Mo usado en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor se produce preferiblemente usando un óxido mixto representado por Sb-X-Si-O como compuesto de fuente de Sb calentado a de 600 a 900 °C.
- 25 Un óxido mixto de este tipo puede obtenerse: usando Sb metálico, óxido de antimonio o similares como fuente de Sb; nitratos, haluros o similares de los elementos X como materia prima para un componente X; y sílice coloidal, sílice particulada o similares como fuente de Si; y sometiendo un sólido a tratamiento térmico en presencia de oxígeno molecular (tal como aire) a de 600 a 900 °C, preferiblemente de 650 a 850 °C, obteniéndose el sólido, por ejemplo: añadiendo la fuente de Sb o fuente de Si a una disolución acuosa de una materia prima de componente X; y evaporando la mezcla hasta sequedad con agitación.
- 30 Las proporciones atómicas de los elementos respectivos del óxido mixto representado por $Sb_w-X_x-Si_y-O_z$ son $1 \leq w \leq 40$ (preferiblemente $1 \leq w \leq 20$), $1 \leq x \leq 20$ (preferiblemente $1 \leq x \leq 10$), y $1 \leq y \leq 10$ (preferiblemente $1 \leq y \leq 5$). Se ha de observar que z es un valor determinado a partir de un grado de oxidación de los elementos respectivos.
- 35 El catalizador de Sb-Mo puede producirse mediante métodos de producción generales de un catalizador de óxido mixto excepto porque se usa un óxido mixto de Sb de este tipo.
- 40 El óxido mixto anteriormente mencionado representa preferiblemente al menos un 25 %, preferiblemente de un 50 a un 100 % de un catalizador final del catalizador de Sb-Mo.
- 45 Un ejemplo específico de producción de catalizador implica mezclar en húmedo el polvo de óxido mixto de Sb-X-Si-O así obtenido con: múltiples ácidos de Mo, V o Nb (tal como ácido molíbdico o ácido fosfomolíbdico) o sales de los mismos (tales como sal de amonio); hidróxidos o sales de esos metales; y componentes Y (tales como compuesto de cobre y compuesto de wolframio). El método de producción implica además concentrar y secar la mezcla, y después pulverizar la mezcla secada.
- 50 El método para moldear el catalizador, forma y conformación del catalizador usado en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor son los mismos que los del reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación.
- 55 Se ha de observar que el catalizador empaquetado en la entrada de gas materia prima de los tubos de reacción puede tener la misma composición y forma que el, o puede tener composiciones y formas diferentes del, catalizador empaquetado en la salida de los tubos de reacción.
- 60 El segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor puede aplicarse a uno cualquiera de los casos que realizan una reacción que emplea dos reactores multitubulares empaquetados con diferentes catalizadores; y una reacción que emplea un reactor que tiene una carcasa dividida en dos o más cámaras mediante placas de tubo intermedias y que tiene las cámaras respectivas empaquetadas con diferentes catalizadores para obtener ácido (met)acrílico de una vez, porque la producción de ácido (met)acrílico implica la oxidación en dos etapas de propileno o isobutileno.
- 65 La Figura 5 muestra un reactor multitubular que tiene una carcasa dividida por la placa de tubo intermedia 9, y el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor también puede aplicarse a un método que emplea el reactor. Diferentes medios térmicos circulan en los espacios divididos respectivos, y los espacios se controlan a temperaturas diferentes. Puede introducirse un gas materia prima desde o bien el puerto 4a o bien 4b. En la Figura

5, el sentido de flujo del medio térmico dentro de la carcasa se indica mediante flechas como flujo ascendente, y por tanto, el número de referencia 4a representa el puerto de alimentación de materia prima en el que el gas de proceso de gas materia prima fluye a contracorriente con respecto al medio térmico. La materia prima introducida desde el puerto de alimentación de materia prima 4a reacciona satisfactoriamente dentro de los tubos de reacción del reactor.

El reactor multitubular mostrado en la Figura 5 incluye medios térmicos que tienen diferentes temperaturas en áreas superior e inferior (área A y área B en la Figura 5) del reactor divididas por la placa de tubo intermedia 9. El catalizador y similares dentro de los tubos de reacción se empaquetan de la misma manera que en el reactor multitubular anteriormente mencionado de la presente divulgación.

Un gas mezclado que contiene propileno, propano o isobutileno con un gas que contiene oxígeno molecular se introduce desde el puerto de alimentación de materia prima 4a hasta el reactor multitubular mostrado en la Figura 5 empleado en el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor, por ejemplo. En primer lugar, el gas mezclado se convierte en (met)acroleína en una primera etapa (tubos de reacción en el área A) para una reacción en primera etapa, y después se oxida la (met)acroleína en una segunda etapa (tubos de reacción en el área B) para una reacción en etapa posterior, para así producir ácido (met)acrílico. Una parte de primera etapa de los tubos de reacción (también puede denominarse a continuación en el presente documento "parte de primera etapa") y una parte de segunda etapa de los tubos de reacción (también puede denominarse a continuación en el presente documento "parte de etapa posterior") se empaquetan con diferentes catalizadores y se controlan a diferentes temperaturas para una reacción en condiciones óptimas. La sustancia inerte no implicada en la reacción se empaqueta preferiblemente en una parte en la que existe la placa de tubo intermedia entre la parte de primera etapa y la parte de etapa posterior de los tubos de reacción.

La Figura 6 es una vista ampliada de la placa de tubo intermedia y las inmediaciones de la misma. La parte de primera etapa y la parte de etapa posterior se controlan a diferentes temperaturas. Sin embargo, la precisión de la temperatura de reacción a temperaturas inferiores tiende a degradarse cuando la diferencia de temperatura supera 100 °C porque no puede despreciarse la transferencia térmica desde un medio térmico a alta temperatura hasta un medio térmico a baja temperatura. En tal caso, se requiere aislamiento térmico por encima o por debajo de la placa de tubo intermedia para prevenir la transferencia térmica. La Figura 6 muestra un caso que emplea una placa de aislamiento térmico, y se proporcionan de dos a tres escudos térmicos 10 en posiciones de aproximadamente 10 cm por debajo o por encima de la placa de tubo intermedia para formar un espacio estancado sin flujo 12 relleno con el medio térmico. Es preferible producir un efecto de aislamiento térmico de ese modo. Los escudos térmicos 10 se fijan a la placa de tubo intermedia 9, por ejemplo, mediante barras separadoras 13.

El sentido de flujo del medio térmico dentro de la carcasa está indicado por flechas como flujo ascendente en las Figuras 1 y 5, pero el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor también puede aplicarse a reactores que tienen sentidos opuestos del medio térmico. El sentido de flujo de circulación del medio térmico debe establecerse para prevenir un fenómeno de abarcamiento, en el medio térmico, de un gas, específicamente, un gas inerte tal como nitrógeno que existe en extremos superiores de la carcasa 2 y la bomba de circulación 7. El gas puede abarcarse en un medio térmico de flujo ascendente en una parte superior dentro de la bomba de circulación 7 y puede provocarse un fenómeno de cavitación dentro de la bomba de circulación, dando posiblemente como resultado un peor caso de avería de bomba. El gas también puede abarcarse en un medio térmico de flujo descendente en una parte superior de la carcasa y puede formarse una parte estancada de una fase gaseosa en una parte superior de la carcasa, impidiendo así el enfriamiento de la parte superior de los tubos de reacción proporcionada en la parte estancada por el medio térmico.

La prevención de estancamiento de gas requiere una línea de desgasificación y sustituir un gas en una fase gaseosa con el medio térmico. Por ese motivo, se intenta el aumento de presión interna en la carcasa aumentando una presión del medio de calentamiento en una línea de alimentación de medio térmico 8a y proporcionando una línea de extracción de medio térmico 8b en la posición más alta posible. La línea de extracción de medio térmico se proporciona preferiblemente al menos por encima de una placa de tubo 5a.

En un reactor multitubular que oxida propileno, propano o isobutileno con un gas que contiene oxígeno molecular, cuando se emplea el reactor multitubular mostrado en la Figura 1, y un gas de proceso tiene flujo descendente, es decir, cuando el gas materia prima se introduce desde la entrada de gas materia prima 4a y los productos se descargan desde el puerto de descarga de producto 4b, la concentración del producto objetivo, (met)acroleína, es alta y la temperatura del gas de proceso aumenta mediante calentamiento por el calor de reacción en la proximidad del puerto de descarga de producto 4b del reactor. Por tanto, preferiblemente se proporciona un intercambiador de calor después del puerto de descarga de producto 4b del reactor mostrado en la Figura 1, para así enfriar suficientemente el gas de proceso y prevenir una reacción de autooxidación de (met)acroleína.

Además, cuando se emplea el reactor multitubular mostrado en la Figura 5, y un gas de proceso tiene flujo descendente, es decir, cuando el gas materia prima se introduce desde la entrada de gas materia prima 4a y los productos se descargan desde el puerto de descarga de producto 4b, la concentración del producto objetivo, (met)acroleína, es alta en la proximidad de la placa de tubo intermedia 9 que es un punto final de la primera etapa (tubos de reacción en el área A) y la temperatura del gas de proceso aumenta mediante calentamiento por el calor

de reacción. Si el catalizador se empaqueta en la primera etapa sola (tubos de reacción en el área A: 5a-6a- 6b-6a-9), se inhibe una reacción en la segunda etapa de los tubos de reacción 1b y 1c (tubos de reacción en el área B: entre 9 y 5b) y el gas de proceso se enfría por el medio térmico que fluye a través de una ruta de flujo hasta la carcasa, para así prevenir una reacción de autooxidación de (met)acroleína. En este caso, los tubos de reacción 1b y 1c en el área B (entre 9 y 5b) no se empaquetan con el catalizador, y los tubos de reacción se dejan como cavidades o se empaquetan con un sólido sin actividad de reacción. Esto último es deseable para mejorar las características de transferencia térmica.

Además, la temperatura de capa de catalizador de la primera etapa se vuelve superior en comparación con la temperatura de capa de catalizador de la segunda etapa cuando se empaquetan diferentes catalizadores en la primera etapa (tubos de reacción en el área A: 5a-6a-6b-6a-9) y la segunda etapa (tubos de reacción en el área B: 9-6a'-6b'-6a'-5b) del reactor multitubular mostrado en la Figura 5, obteniendo (met)acroleína a partir de propileno, propano o isobutileno en la primera etapa, y obteniendo ácido (met)acrílico en la segunda etapa. De manera específica, la proximidad del punto final de la reacción (6a-9) en la primera etapa y la proximidad del punto de comienzo de la reacción (9-6a') en la segunda etapa tienen altas temperaturas. Por tanto, se inhibe la reacción en esas partes y el gas de proceso se enfría por el medio térmico que fluye a través de la ruta de flujo hasta la carcasa, para así prevenir una reacción de autooxidación de (met)acroleína. En este caso, los tubos de reacción en la proximidad de la placa de tubo intermedia 9 (6a-9-6a' de tubos de reacción 1b y 1c) no se empaquetan con el catalizador, y los tubos de reacción se dejan como cavidades o se empaquetan con un sólido sin actividad de reacción. Esto último es deseable para mejorar las características de transferencia térmica.

<Método de puesta en marcha de la presente divulgación>

En esencia, un método de puesta en marcha de la presente divulgación 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 de la presente divulgación 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 de la presente divulgación.

El método de puesta en marcha de la presente divulgación 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 de la presente divulgación. 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 de la presente divulgación 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 de la presente divulgación, 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 de la presente divulgación. 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 de la presente divulgación 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.

5 A continuación, se describirán las características del método de puesta en marcha de la presente divulgación. En el método de puesta en marcha de la presente divulgación, 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 de la presente divulgación, el gas se introduce en el exterior de los tubos de reacción. Esta es una característica del método de puesta en marcha de la presente divulgación. Un método de puesta en marcha para el reactor según el método de puesta en marcha de la presente divulgación no afecta de forma adversa al catalizador. Los ejemplos preferentes de gas para calentar el reactor incluyen aire.

15 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.

25 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.

35 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.

45 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.

50 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.

55 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).

60 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).

65 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).

5 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).

10 El método de puesta en marcha para un reactor según el método de puesta en marcha de la presente divulgación 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 de la presente divulgación es particularmente adecuado para el calentamiento durante la puesta en marcha de un reactor a gran escala.

20 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.

25 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.

30 En la presente divulgación, 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 de los métodos de oxidación catalítica en fase de vapor primero y segundo y del método de puesta en marcha de la presente divulgación mencionados anteriormente en el reactor multitubular mencionado anteriormente de la presente divulgación.

40 Es decir, el método de oxidación catalítica en fase de vapor: usando un reactor multitubular de la presente divulgación que comprende además deflectores que se conectan a los tubos de reacción a través de sitios de conexión para cambiar una ruta de flujo de un medio térmico introducido en la carcasa; haciendo circular el medio térmico a través del exterior de los tubos de reacción; y alimentando un gas materia prima al interior de los tubos de reacción empaquetados con un catalizador, para así obtener un gas producto de reacción, comprendiendo el método de oxidación catalítica en fase de vapor, determinar especificaciones de empaquetamiento de catalizador en los tubos de reacción de modo que sitios de temperatura máxima de la capa de catalizador de los tubos de reacción no están ubicados en los sitios de conexión entre los deflectores y los tubos de reacción.

50 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.

55 Además, en la presente divulgación, el segundo método de oxidación catalítica en fase de vapor anteriormente mencionado también puede aplicarse a un método de oxidación catalítica en fase de vapor de este tipo. Es decir, se oxida propileno, propano o isobutileno y/o (met)acroleína mediante oxidación catalítica en fase de vapor con un gas que contiene oxígeno molecular empaquetando un catalizador de Mo-Bi y/o un catalizador de Sb-Mo en el tubo de reacción de tal manera que la actividad aumenta desde la entrada de gas de proceso hasta la salida de gas de proceso del tubo de reacción; y permitiendo que un medio térmico y un gas de proceso fluyan a contracorriente.

60 Un método de este tipo para método de oxidación catalítica en fase de vapor es preferible para mejorar la vida del catalizador empaquetado en el interior de los tubos de reacción, evitar que el rendimiento del producto objetivo descienda, evitar de forma eficaz la formación de puntos calientes, y llevar a cabo una operación estable a lo largo de un período de tiempo prolongado, si obstruir los tubos de reacción, y reducir la temperatura del gas de proceso en el puerto de descarga de producto del reactor.

65 Además, en la presente divulgación, el método de puesta en marcha anteriormente mencionado de la presente divulgación también puede aplicarse a un método de oxidación catalítica en fase de vapor de este tipo. Es decir, en

un método que comprende al menos uno de estos métodos de oxidación catalítica en fase de vapor, el reactor multitubular se pone en marcha: introduciendo un gas a una temperatura en el intervalo de 100 a 400 °C en el exterior de los tubos de reacción que van a calentarse; y haciendo circular un medio térmico calentado que es sólido a temperatura normal a través del exterior de los tubos de reacción.

5 Un método de oxidación catalítica en fase de vapor de este tipo es preferible para poner en marcha un reactor de forma eficaz y sin afectar de manera adversa a la actividad de un catalizador.

10 Aunque cada uno del reactor de la presente divulgación y el reactor usado en el método de oxidación catalítica en fase de vapor de la presente divulgación 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 divulgación 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 divulgación.

15 **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.

20 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.

25 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 primer 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 primer método de oxidación catalítica en fase de vapor.

30 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 primer 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 primer método de oxidación catalítica en fase de vapor.

35 La Figura 11 es un diagrama de 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 primer 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 primer método de oxidación catalítica en fase de vapor.

40 La Figura 13 es un diagrama explicativo de proceso que muestra un ejemplo de una realización preferible de un método de puesta en marcha de la presente divulgación.

La Figura 14 es un diagrama esquemático que ilustra el Ejemplo 4.

45 **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.

50 **<Ejemplo 1>**

Para una reacción de oxidación de propileno, se produjo polvo de catalizador que tenía una composición (proporción atómica) de Mo(12)Bi(5)Ni(3)Co(2)Fe(0,4)Na(0,2)B(0,4)K(0,1)Si(24)O(x) (la composición de oxígeno x es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los metales respectivos) como catalizador de primera etapa.

55 Se moldeó el polvo de catalizador para dar catalizadores con forma de anillo que tenían un diámetro externo de 5 mmΦ, un diámetro interno de 2 mmΦ, y una altura de 4 mm.

60 Se usaron dos tubos de acero inoxidable que tenían ambos una longitud de 3.500 mm, y que tenían respectivamente un diámetro externo de 30,57 mmΦ, un grosor de pared de 1,80 mm, y un diámetro interno de 30,23 mmΦ, un grosor de pared de 2,10 mm, como tubos de reacción (diámetro externo nominal de 30,40 mmΦ y grosor de pared nominal de 1,80 mm). Se ha de observar que una tolerancia de diámetro externo y una tolerancia de grosor de pared de los tubos son de ± 0,17 mm (±0,56 %) y +0,30 mm, -0 mm (+16,7 %, -0 %), respectivamente.

65 Además, el reactor usado tenía un diámetro interno de carcasa de 100 mmΦ.

Se usó un salitre de sal fundida mixta de nitratos como medio térmico Hm, y se alimentó el medio térmico desde un lado de fondo de la carcasa.

5 Se definió la temperatura del salitre alimentado a la carcasa como temperatura de reacción. Además, se ajustó un caudal del salitre de modo que la diferencia de temperatura entre una salida y entrada de la carcasa era de 4 °C.

10 Cada uno de los tubos de reacción se empaquetó con 3.000 mm del catalizador, y se alimentó un gas materia prima (Rg) que contenía propileno a un 9 % en volumen desde una parte superior de la carcasa a una presión manométrica de 75 kPa.

10 Se midieron distribuciones de temperatura en los tubos de reacción insertando en los mismos termómetros que tenían cada uno 10 puntos de medición en una dirección axial de los tubos de reacción.

15 Se llevó a cabo una reacción durante 1 semana a una temperatura de medio térmico Hm de 330 °C. La conversión de propileno y el rendimiento fueron de un 97,5 % y un 91,0 %, respectivamente, y la temperatura más alta de las capas de catalizador de reacción fue de 392 °C.

20 Se continuó la reacción durante 1 mes manteniendo la temperatura de medio térmico Hm a 330 °C. La conversión de propileno y el rendimiento fueron de un 97,0 % y un 90,5 %, respectivamente, y la temperatura más alta de las capas de catalizador de reacción fue de 386 °C.

<Ejemplo 2>

25 Se usaron dos tubos de acero inoxidable que tenían ambos una longitud de 3.500 mm, y que tenían respectivamente un diámetro externo de 30,58 mmΦ, un grosor de pared de 1,80 mm, y un diámetro externo de 30,22 mmΦ, un grosor de pared de 2,14 mm, como tubos de reacción (diámetro externo nominal de 30,40 mmΦ y grosor de pared nominal de 1,80 mm). Se ha de observar que la tolerancia de diámetro externo y la tolerancia de grosor de pared de los tubos son de ±0,18 mm (±0,59 %) y +0,34 mm, -0 mm (+18,9 %, -0 %), respectivamente.

30 Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por los tubos de reacción.

35 Se llevó a cabo la reacción durante 1 semana a una temperatura de medio térmico Hm de 330 °C. La conversión de propileno y el rendimiento fueron de un 97,2 % y un 90,0 %, respectivamente, y la temperatura más alta de las capas de catalizador de reacción fue de 394 °C.

35 Se continuó la reacción durante 1 mes manteniendo la temperatura de medio térmico Hm a 330 °C. La conversión de propileno y el rendimiento eran de un 96,8 % y un 89,7 %, respectivamente, y la temperatura más alta de las capas de catalizador de reacción era de 389 °C.

40 <Ejemplo 3 - antecedentes para la invención>

45 Se usaron dos tubos de acero inoxidable que tenían ambos una longitud de 3.500 mm, y que tenían respectivamente un diámetro externo de 30,65 mmΦ, un grosor de pared de 1,80 mm, y un diámetro externo de 30,15 mmΦ, un grosor de pared de 2,16 mm, como tubos de reacción (diámetro externo nominal de 30,40 mmΦ y grosor de pared nominal de 1,80 mm). Se ha de observar que la tolerancia de diámetro externo y la tolerancia de grosor de pared de los tubos son de ±0,25 mm (±0,82 %) y +0,36 mm, -0 mm (+20 %, -0 %), respectivamente.

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por los tubos de reacción.

50 Se llevó a cabo la reacción durante 1 semana a una temperatura de medio térmico Hm de 330 °C. La conversión de propileno y el rendimiento fueron de un 97,4 % y un 89,9 %, respectivamente, y la temperatura más alta de las capas de catalizador de reacción fue de 429 °C.

55 Se continuó la reacción durante 1 mes manteniendo la temperatura de medio térmico Hm a 330 °C. La conversión de propileno y el rendimiento fueron de un 94,0 % y un 88,0 %, respectivamente, y la temperatura más alta de las capas de catalizador de reacción fue de 422 °C.

60 Tal como se describió anteriormente, pueden obtenerse una mejora de la vida del catalizador empaquetado dentro de los tubos de reacción y prevención de reducción del rendimiento del producto objetivo usando los tubos de reacción que tienen una tolerancia de diámetro externo de ±0,62 % y una tolerancia de grosor de +19 % a -0 %.

<Ejemplo 4 - antecedentes para la invención>

65 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.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 <Ejemplo 5 - antecedentes para la invención>

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 4 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.

30 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.

40 Como es evidente a partir de los Ejemplos 4 y 5, la presente divulgación 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.

45 <Ejemplo 6 - antecedentes para la invención>

50 Se disolvieron 94 partes en peso de paramolibdato de antimonio en 400 partes en peso de agua pura mediante calentamiento. Después se disolvieron 7,2 partes en peso de nitrato férrico, 25 partes en peso de nitrato de cobalto y 38 partes en peso de nitrato de níquel en 60 partes en peso de agua pura mediante calentamiento. Se mezclaron las dos disoluciones con agitación suficiente.

55 A continuación, se añadió una disolución preparada disolviendo 0,85 partes en peso de bórax y 0,36 partes en peso de nitrato de potasio en 40 partes en peso de agua pura con calentamiento a la suspensión. Después se añadieron 64 partes en peso de sílice particulada a la suspensión y se mezcló el conjunto. A continuación, se añadieron 58 partes en peso de subcarbonato de bismuto mezcladas por adelantado con Mg a un 0,8 % en peso a la mezcla, y se mezcló el conjunto con agitación. Se sometió la suspensión a secado mediante calentamiento y después a tratamiento térmico en aire a 300 °C durante 1 hora. Se moldeó el sólido particulado obtenido para dar comprimidos que tenían un diámetro de 5 mm y una altura de 4 mm mediante compresión de comprimidos usando una máquina de moldeo. Después se hornearon los comprimidos a 500 °C durante 4 horas, para así obtener un catalizador de primera etapa. El catalizador obtenido era óxido mixto de Mo-Bi que tenía una proporción de composición de polvo de catalizador con una composición de $\text{Mo}_{(12)}\text{Bi}_{(5)}\text{Ni}_{(3)}\text{Co}_{(2)}\text{Fe}_{(0,4)}\text{Na}_{(0,2)}\text{Mg}_{(0,4)}\text{B}_{(0,2)}\text{K}_{(0,1)}\text{Si}_{(24)}\text{O}_{(x)}$ (la composición de oxígeno x es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los metales respectivos).

65 El reactor multitubular usado en este ejemplo era el mismo que el mostrado en la Figura 1. De manera específica, se

usa el reactor multitubular que tiene una carcasa (diámetro interno de 4.500 mm) que tiene 10.000 tubos de reacción de acero inoxidable que tienen una longitud de 3,5 m y un diámetro interno de 27 mm. Los tubos de reacción no se proporcionaron en una región de abertura circular en un centro del deflector de tipo disco perforado 6a que tiene una parte de abertura en la proximidad de una parte central de la carcasa. Los deflectores se dispusieron de tal manera que el deflector de tipo disco perforado 6a que tiene una parte de abertura en la proximidad de la parte central de la carcasa y el deflector de tipo disco perforado 6b proporcionado para formar una parte de abertura entre el deflector y la parte periférica externa de la carcasa se proporcionaron a un intervalo uniforme en un orden de 6a-6b-6a, y la proporción de abertura de cada uno de los deflectores era de un 18 %.

5 Se usó una sal fundida mixta de nitratos (salitre) como medio térmico, y se alimentó el medio térmico desde una parte inferior del reactor.

15 Los catalizadores empaquetados en los tubos de reacción se prepararon mezclando el catalizador de primera etapa y esferas de sílice que tenían un diámetro de 5 mm y ninguna actividad catalítica, para así ajustar la actividad catalítica. Los tubos de reacción se empaquetaron con los catalizadores de modo que la proporción de actividad catalítica era de 0,5, 0,7 y 1 desde la entrada de tubo de reacción.

20 El gas materia prima se alimentó desde una parte superior del reactor, formando una contracorriente con el medio térmico. Se alimentó un gas materia prima a una presión manométrica de 75 kPa (kilopascuales). Se midieron las distribuciones de temperatura en los tubos de reacción insertando en los tubos de reacción termómetros que tenían cada uno 10 puntos de medición en una dirección axial de los tubos de reacción.

25 Se llevó a cabo la reacción durante 1 semana a una temperatura de medio térmico de 330 °C. La conversión de propileno fue de un 97 % y el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 92 %. La temperatura del salitre alimentado se definió como la temperatura de reacción. La diferencia de temperatura del salitre entre la entrada y la salida del reactor fue de 4 °C.

30 La conversión de propileno y el rendimiento fueron de un 96,8 % y un 91,9 % respectivamente, tras continuar la reacción durante 1 mes manteniendo la temperatura de medio térmico a 330 °C.

La temperatura de gas en la salida de reactor fue constante a aproximadamente 330 °C durante el funcionamiento.

<Ejemplo 7 - antecedentes para la invención>

35 Los tubos de reacción se empaquetaron con catalizadores de la misma manera que en el Ejemplo 6 usando los catalizadores usados en el Ejemplo 6.

40 Se usó el reactor multitubular, que tiene una carcasa (diámetro interno de 5.000 mm) que tiene 9.500 tubos de reacción de acero inoxidable que tienen una longitud de 3,5 m y un diámetro interno de 27 mm. Los tubos de reacción no se proporcionaron en una región de abertura circular en un centro del deflector de tipo disco perforado 6a que tiene una parte de abertura en la proximidad de una parte central de la carcasa. Los deflectores fueron los mismos que los usados en el Ejemplo 6, y se dispusieron de tal manera que el deflector de tipo disco perforado 6a que tiene una parte de abertura en la proximidad de la parte central de la carcasa y el deflector de tipo disco perforado 6b proporcionado para formar una parte de abertura entre el deflector y la parte periférica externa de la carcasa se proporcionaron a un intervalo uniforme en un orden de 6a-6b-6a, y la proporción de abertura de cada uno de los deflectores fue de un 18 %.

50 Se usó una sal fundida mixta de nitratos (salitre) como medio térmico, y se alimentó desde una parte inferior del reactor. El gas materia prima se alimentó desde la parte inferior del reactor (puerto de alimentación de materia prima 4a) a una presión manométrica de 75 kPa (kilopascuales), cambiando a corriente coincidente con el medio térmico. Se ajustó la temperatura de alimentación del medio térmico para obtener una conversión de propileno de un 97 %, dando como resultado una temperatura de alimentación de 333 °C.

55 El rendimiento era de un 91 % 1 semana tras el comienzo de la operación, y la temperatura de gas en la salida del reactor era de 337 °C en ese momento.

60 Se continuó la reacción y, tras 10 días desde el comienzo de la operación, la temperatura de gas en una parte de salida del reactor aumentó bruscamente desde 337 °C, y por tanto se detuvo la operación. Tras detener la operación, se inspeccionó el reactor. Se observaron depósitos negros en el tubo del puerto de descarga de producto 4b, y un análisis de los mismos confirmó que los depósitos eran contenido C.

65 Tal como resulta evidente a partir de los Ejemplos 6 y 7, la temperatura del gas de proceso puede reducirse en el puerto de descarga de producto del reactor empaquetando los tubos de reacción con los catalizadores de modo que la actividad catalítica aumenta desde la entrada de gas de proceso hasta la salida de gas de proceso de tubos de reacción.

<Ejemplo 8 - antecedentes para la invención>

Se puso en marcha el reactor multitubular usando: el procedimiento mostrado en la Figura 13; salitre como medio térmico compuesto por nitrito de sodio a un 40 % en peso, nitrato de sodio a un 7 % en peso, y nitrato de potasio a un 53 % en peso; y aire como gas para calentamiento introducido fuera del reactor. Se ha de observar que el salitre se almacenó en un depósito y no permaneció dentro del reactor antes de la puesta en marcha. Además, el reactor multitubular usado era un reactor de oxidación que tenía un diámetro interno de 4.500 mm y tenía una estructura que incluía 13.000 tubos de reacción que tenían una longitud de 4.000 mm soportados por una placa de tubo superior y una placa de tubo inferior. Además, se proporcionó un escudo en una posición a 300 mm desde una parte inferior del reactor para dividir el reactor en dos cámaras.

En primer lugar, se conmutaron SB (61) y (62) de las líneas respectivas (L3) y (L5), para cambiar una línea desde un soplador (10) al interior de un reactor (50), a una línea desde el soplador (10) hasta un calentador (21). Después se encendió el soplador (10). Se alimentó aire a una velocidad de 6 t/h al calentador (21) para precalentar hasta 250 °C, y se alimentó el aire calentado al reactor de oxidación (50) mediante una línea (L7) y/o línea (L8) a un depósito (30) y después a una línea (L9).

Se detuvo el soplador (10) cuando la temperatura del reactor (50) alcanzó 230 °C, y se conmutaron las SB anteriores. Después, se alimentó un medio térmico calentado hasta 200 °C por adelantado mediante calentadores (22) y (23) desde el depósito (30) con bombas (41) y (42). Se alimentó el medio térmico a una primera cámara (51) mediante las líneas (L13), (L14), (L6) y (L7) con la bomba (41). Se alimentó el medio térmico a una segunda cámara (52) mediante las líneas (L12) y (L10) con la bomba (42).

Después se inició una bomba (43) tras introducirse el medio térmico en el reactor (50), para hacer circular el medio térmico dentro de la primera cámara (51). Se ajustó la temperatura de la primera cámara (51) alimentando el medio térmico desde el reactor (50) hasta el calentador (21) mediante las líneas (L8), (L13), (L14) y (L6) y haciendo circular el medio térmico al reactor (50) mediante la línea (L7). Se ajustó la temperatura de la segunda cámara (52) con el calentador (23) unido al depósito (30).

Las temperaturas de medios térmicos de la primera cámara (51) y la segunda cámara (52) eran de 330 °C y 230 °C, respectivamente, alcanzando temperaturas de reacción predeterminadas. Por tanto, se detuvo el calentador (21) y se completó la puesta en marcha. La puesta en marcha tardó 40 horas.

<Ejemplo 9 - antecedentes para la invención>

Se usó un reactor de tipo carcasa y tubo que tenía la siguiente estructura. Es decir, el reactor tenía tubos de reacción de tubo doble de acero inoxidable con un tubo interno que tenía un diámetro interno de 24 mm y una longitud de 3,5 m. El tubo interno se empaquetó con un catalizador que tenía una composición de $\text{Mo}_{(12)}\text{Bi}_{(5)}\text{Ni}_{(3)}\text{Co}_{(2)}\text{Fe}_{(0,4)}\text{Na}_{(0,2)}\text{B}_{(0,4)}\text{K}_{(0,1)}\text{Si}_{(24)}\text{O}_{(x)}$ (la composición de oxígeno x es un valor determinado a partir de los estados de oxidación de los metales respectivos). Una región entre el tubo interno y un tubo externo se llenó con salitre como medio térmico de modo que se mantuvo una temperatura uniforme mediante agitación.

Se alimentó aire de instrumentación al reactor a una velocidad de 1 NI/h y se mantuvo la carcasa a 250 °C durante 40 horas. Después, se hizo circular el salitre a 330 °C y se alimentó el gas materia prima que contenía un 9 % en volumen de propileno como materia prima al reactor. La conversión de propileno fue de un 97 % y el rendimiento total de acroleína y ácido acrílico fue de un 92 %.

<Ejemplo 10 - antecedentes para la invención>

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 9 excepto porque se alimentó nitrógeno calentado hasta 250 °C al tubo interno (capa de catalizador) a una velocidad de 20 l/h durante 40 horas. En este caso, la temperatura de salitre tuvo que aumentarse hasta 340 °C para obtener una conversión de propileno de un 97 %.

<Ejemplo 11 - antecedentes para la invención>

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 9 excepto porque se alimentó aire calentado hasta 250 °C al tubo interno (capa de catalizador) a una velocidad de 20 NI/h durante 40 horas. En el Ejemplo 11, la actividad del catalizador cambió provocando una reacción fuera de control, y tuvo que detenerse la reacción.

Tal como resulta evidente a partir de los Ejemplos 8, 9, 10 y 11, el reactor puede ponerse en marcha eficazmente y sin afectar de manera adversa a la actividad catalítica: introduciendo gas calentado al exterior de los tubos de reacción empaquetados con los catalizadores para calentar el catalizador; y haciendo circular el medio térmico calentado al exterior de los tubos de reacción.

Aplicabilidad industrial

5 Según la presente invención, en un método para producir ácido (met)acrílico que usa un reactor multitubular, se usaron productos de tubo que tienen una tolerancia de diámetro externo nominal y una tolerancia de grosor de pared nominal de $\pm 0,62$ % y de +19 % a -0 % respectivamente, de manera particularmente preferible $\pm 0,56$ % y de +17 % a -0 % respectivamente, que son más rigurosas que las tolerancias de la presente especificación de ingeniería JIS o ASTM, como tubos de reacción equipados dentro de la carcasa del reactor. Como resultado, la presente invención permite la producción de ácido (met)acrílico a partir de propileno o isobutileno al tiempo que evita de manera eficaz una reacción fuera de control y un deterioro de catalizador avanzado y produciendo ácido (met)acrílico de manera estable a un alto rendimiento a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

10

REIVINDICACIONES

1. Uso de un reactor multitubular para la 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, comprendiendo el reactor multitubular: una pluralidad de tubos de reacción que tienen un catalizador empaquetado en los mismos, y una carcasa equipada con los tubos de reacción en el interior y en la que puede introducirse un medio térmico que fluye fuera de los tubos de reacción, en el que los tubos de reacción se seleccionan de 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 %.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la tolerancia de diámetro externo es de $\pm 0,56$ %, y la tolerancia de grosor de pared es de un -0 % a un +17 %.

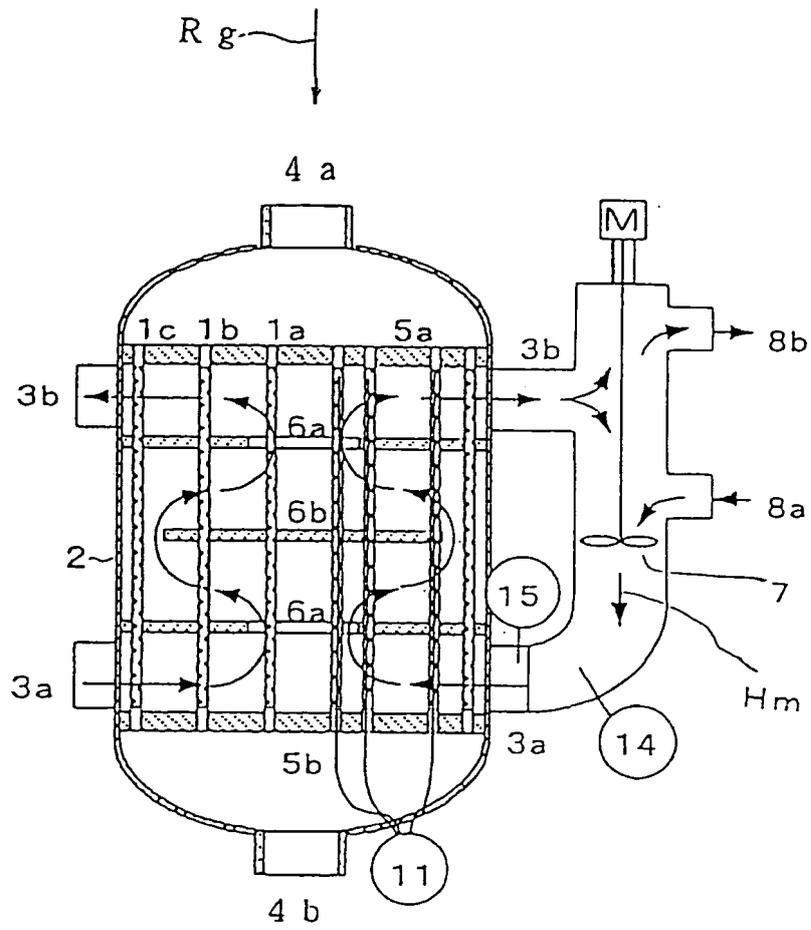


FIG. 1

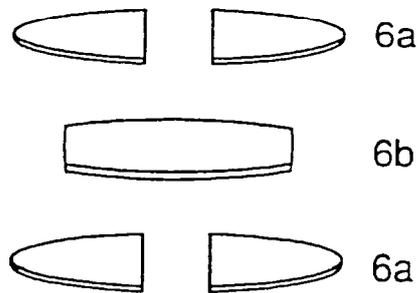


FIG. 2

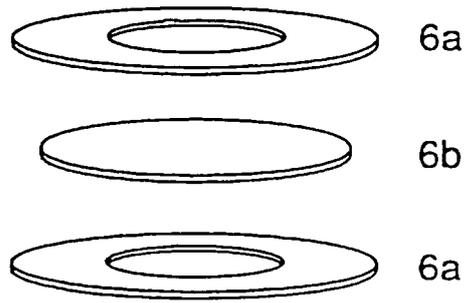


FIG. 3

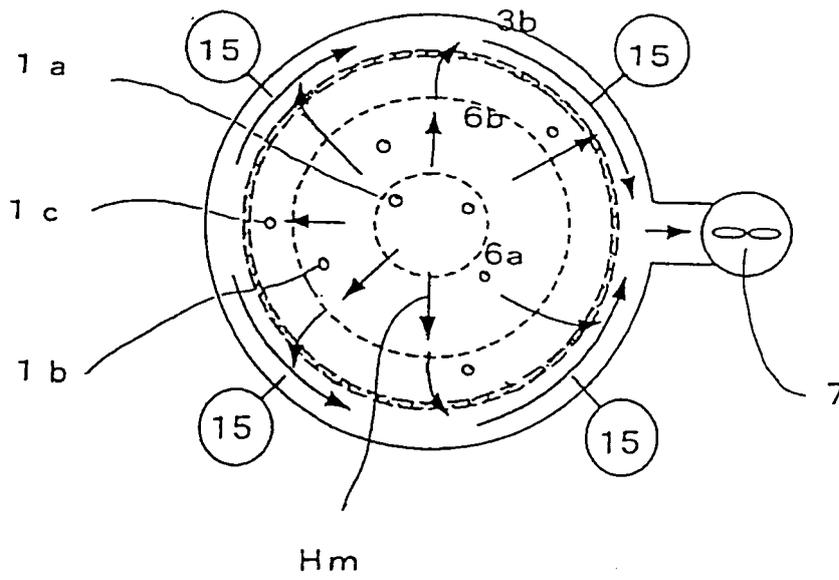


FIG. 4

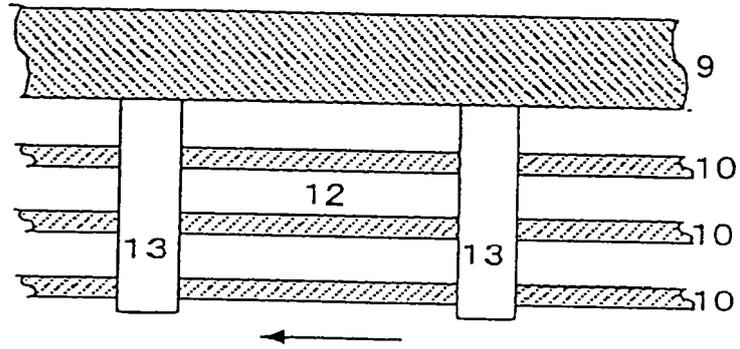


FIG. 6

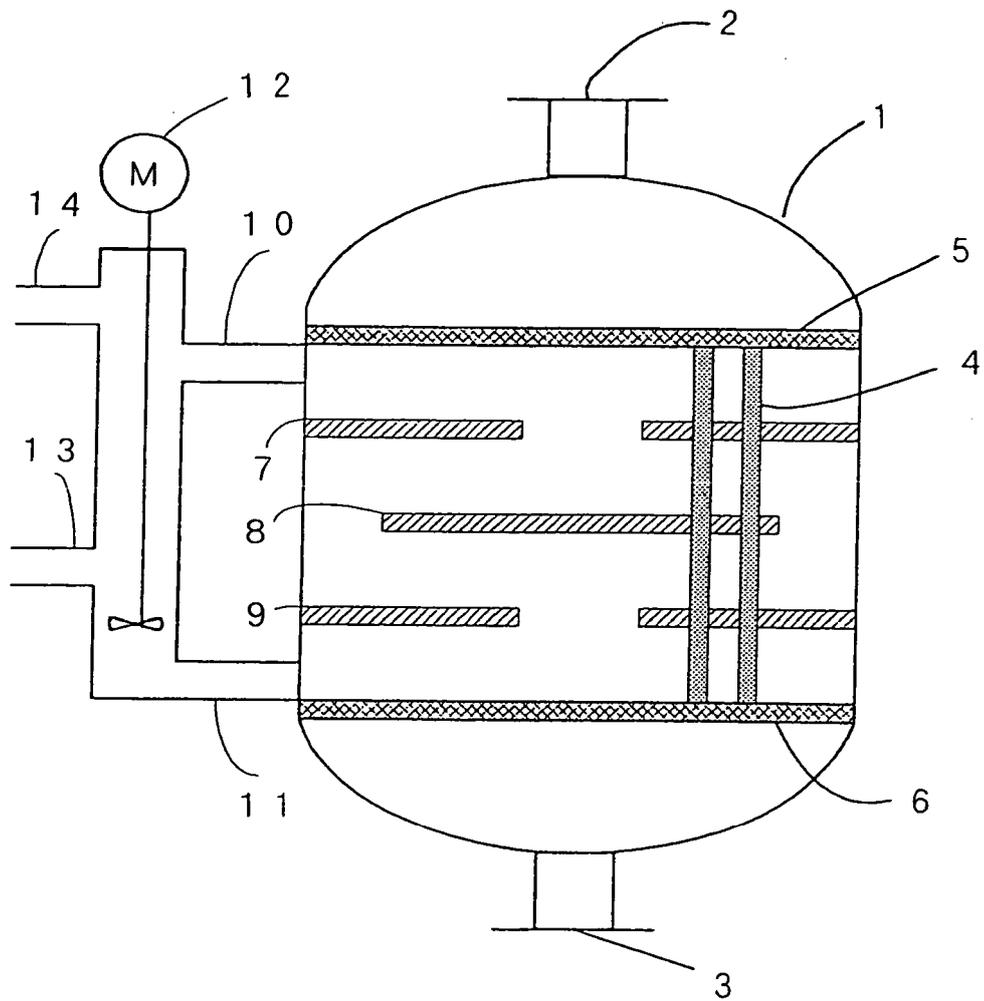


FIG. 7

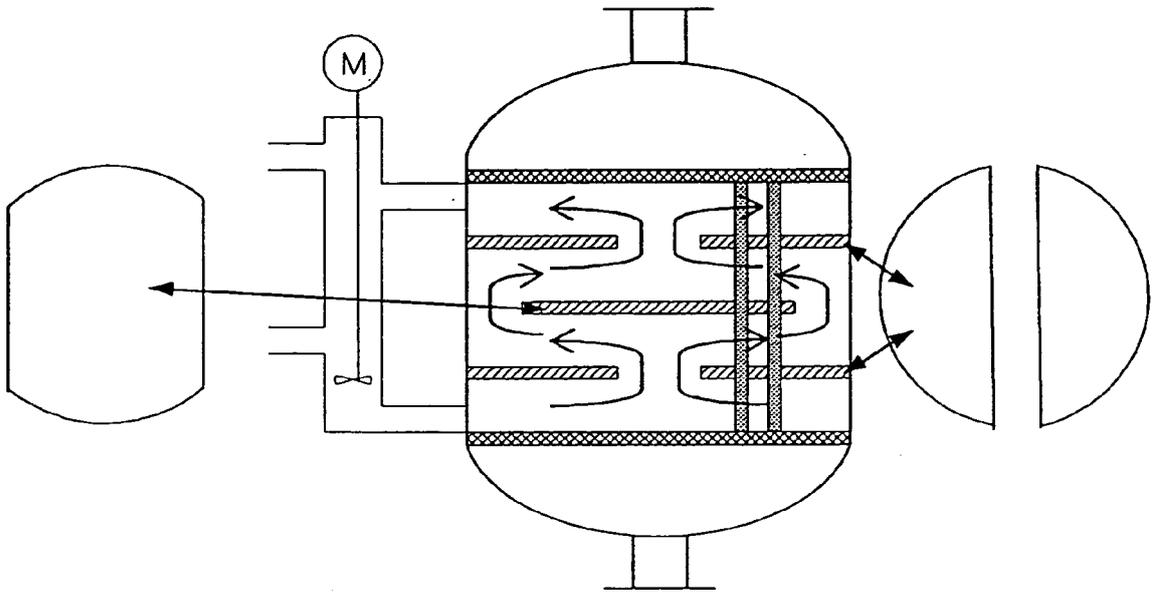


FIG. 8

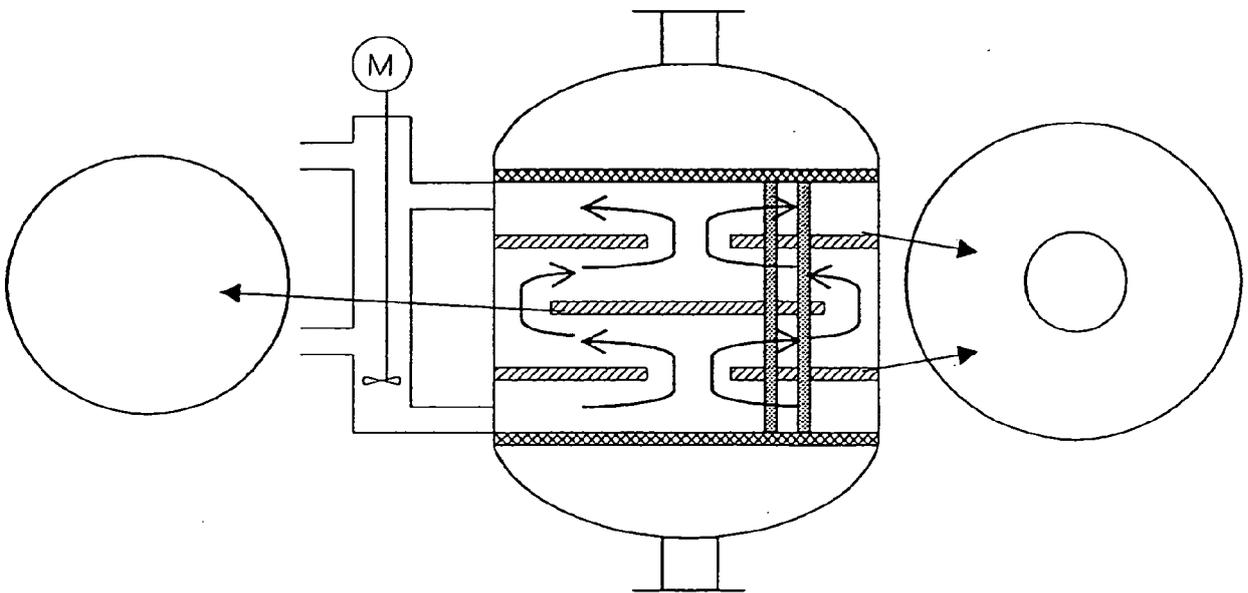


FIG. 9

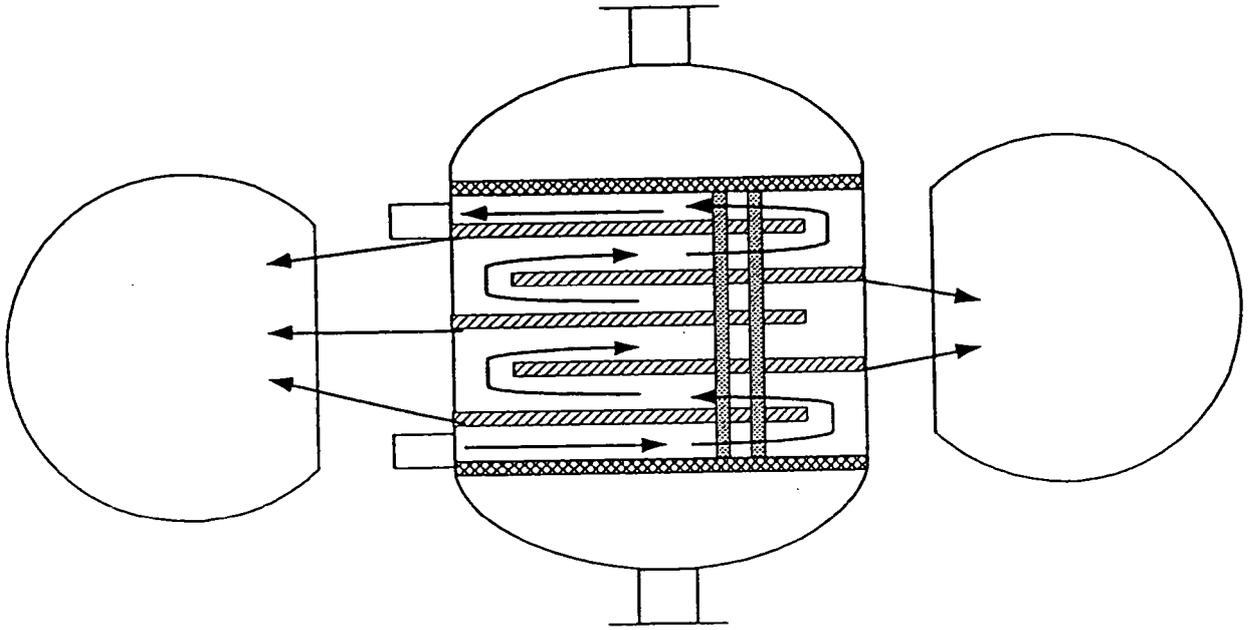


FIG. 10

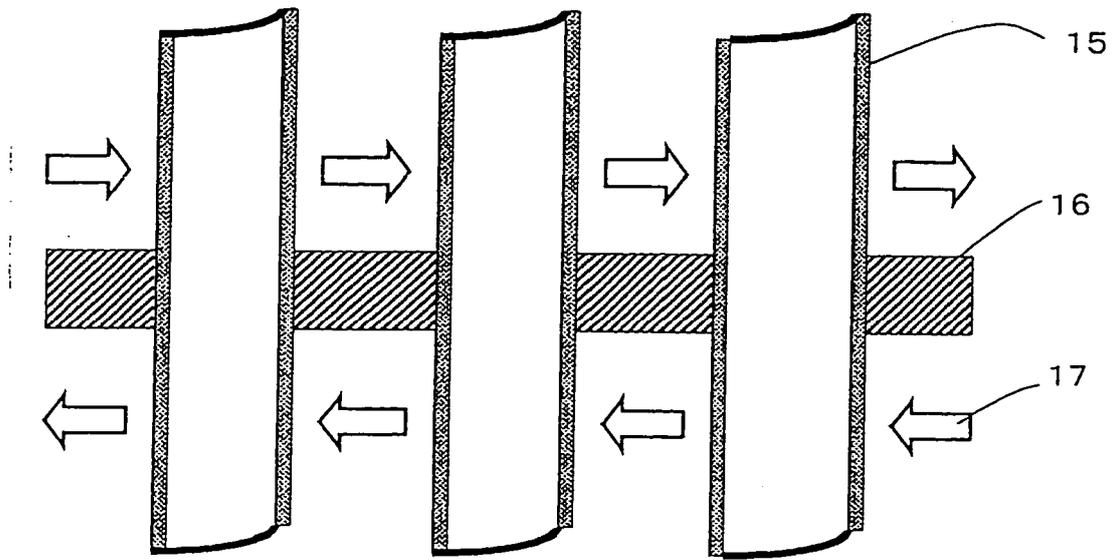


FIG. 11

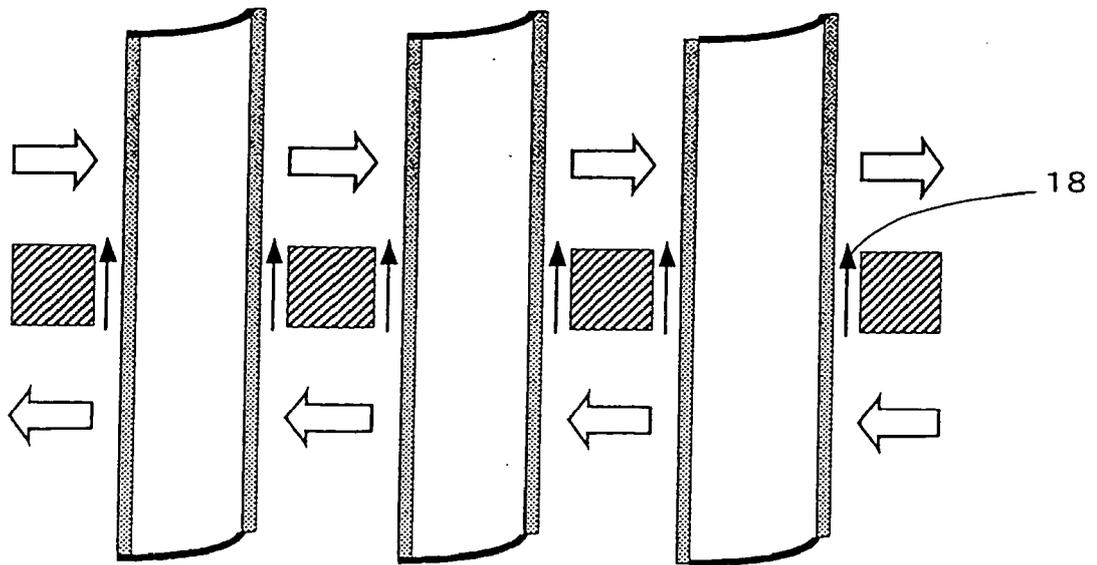


FIG. 12

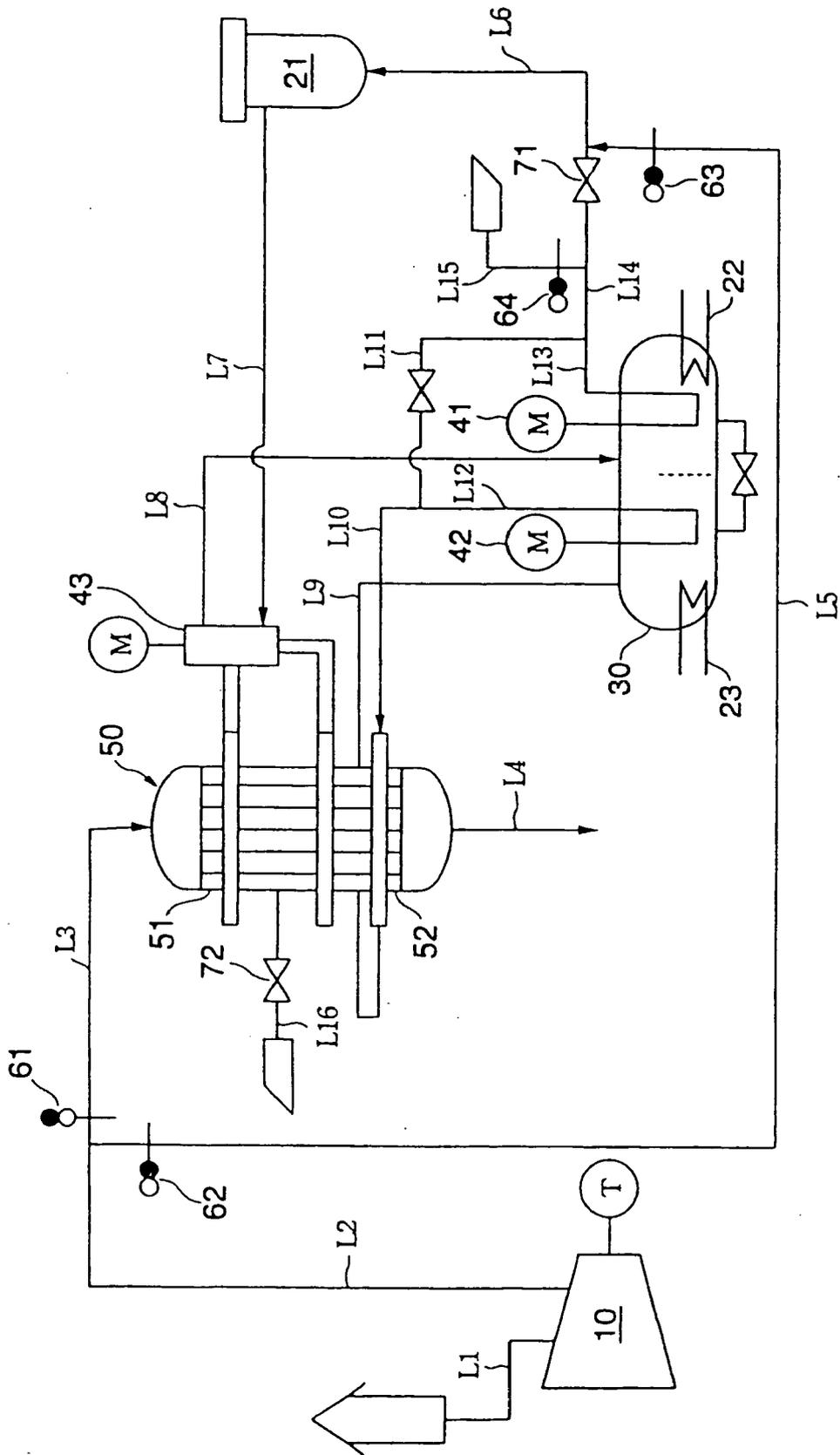


FIG. 13

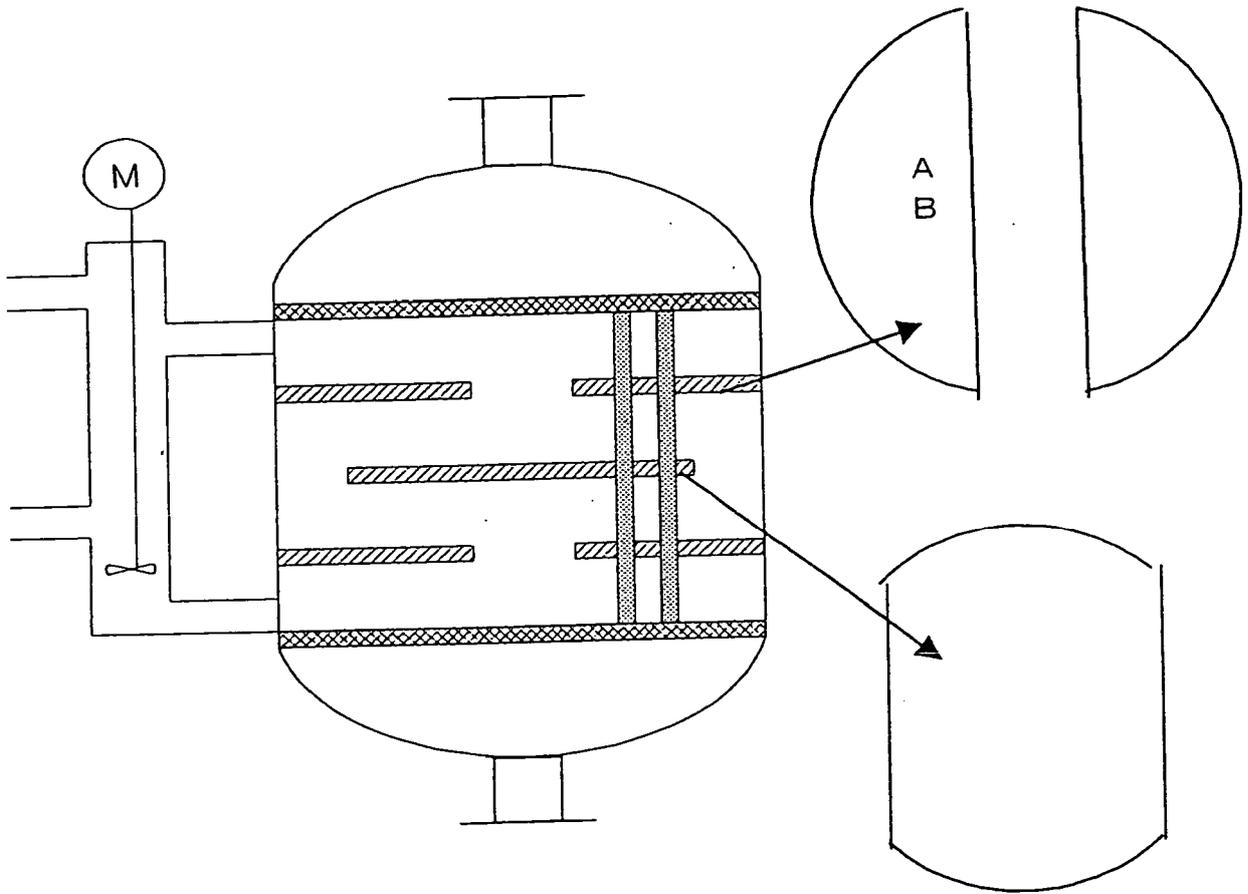


FIG. 14