

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 431**

51 Int. Cl.:

B01J 35/02 (2006.01)

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 67/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2011** **PCT/EP2011/070695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012** **WO12069481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2011** **E 11793371 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 2643086**

54 Título: **Cuerpos de moldeo catalizadores para reactores de lecho fijo con flujo**

30 Prioridad:

22.11.2010 DE 102010052126

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

14.01.2020

73 Titular/es:

SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
Arabellastrasse 4a
81925 München, DE

72 Inventor/es:

REITZMANN, ANDREAS;
BRANDSTÄDTER, WILLI MICHAEL;
STREIFINGER, LEOPOLD y
ESTENFELDER, MARVIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 737 431 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

Cuerpos de moldeo catalizadores para reactores de lecho fijo con flujo

La presente invención se refiere a un cuerpo de moldeo catalizador para reacción catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos en reactores de lecho fijo.

5 El anhídrido maleico es un producto químico intermedio de considerable interés comercial. Se utiliza por ejemplo en la preparación de resinas alquídicas y de poliéster solo o también en combinación con otros ácidos. Además, representa también un producto intermedio ampliamente utilizable para la síntesis química, por ejemplo, para la síntesis de gamma-butirolactona, tetrahidrofurano y 1,4-butanodiol, que a su vez se utilizan por su parte como
10 disolventes o para procesamiento posterior hasta polímeros como por ejemplo politetrahidrofurano o polivinilpirrolidona.

La preparación de anhídrido del ácido maleico (AAM) se realiza generalmente mediante oxidación parcial de hidrocarburos en fase gaseosa con oxígeno molecular o con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de óxido de vanadio y fósforo (OVF). A este respecto, se emplean distintos catalizadores de oxidación, distintos cuerpos de moldeo catalizadores y distintos modos de procedimiento. En general, los catalizadores de oxidación contienen óxidos mixtos de vanadio y fósforo, en los que se ha probado que dichos catalizadores de oxidación con vanadio a una valencia de +3,8 a +4,8 son especialmente adecuados para la preparación de anhídrido del ácido maleico a partir de hidrocarburos saturados con al menos cuatro átomos de carbono en una cadena lineal. Además de vanadio, fósforo y oxígeno, los catalizadores de OVF pueden contener también promotores como, por ejemplo, metales, que pueden presentarse en el catalizador de oxidación en forma de sus óxidos.

20 Para la preparación de, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea de hidrocarburos, se utilizan cuerpos de moldeo catalizadores que contienen vanadio, fósforo y oxígeno con una geometría distinta entre sí.

El documento EP 1261424 B1 se refiere a un catalizador para la preparación de anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea de un hidrocarburo con al menos 4 átomos de carbono. Este catalizador contiene una masa activa catalítica de un óxido mixto de vanadio y fósforo y presenta una estructura esencialmente en forma de cilindro hueco. A este respecto, el cilindro hueco está conformado de forma que la relación de altura a diámetro de la abertura de paso ascienda como máximo a 1,5 y que la relación de superficie geométrica a volumen geométrico del cuerpo de moldeo ascienda al menos a 2 mm⁻¹.

30 El documento EP 0552287 B1 describe un cuerpo de moldeo catalizador para la preparación de anhídrido del ácido maleico, en el que el cuerpo de moldeo comprende una forma geométrica maciza con al menos un espacio hueco dispuesto en la superficie exterior. El cuerpo de moldeo está formado a este respecto por óxidos mixtos de vanadio y fósforo y presenta un volumen geométrico de 30 a 67 % del volumen geométrico que ocupa el cuerpo de moldeo macizo libre de espacio hueco, en el que la relación de superficie geométrica del cuerpo de moldeo a volumen geométrico del cuerpo de moldeo asciende al menos a 20 cm⁻¹.

35 El documento WO 2007051602 A1 se refiere a un cuerpo de moldeo catalizador para la preparación de anhídrido del ácido maleico, que contiene óxidos mixtos de vanadio y fósforo como componentes catalizadores. Para perfeccionar un cuerpo de moldeo catalizador según el género que presente propiedades mejoradas, se propone que el cuerpo básico geométrico envolvente del cuerpo de moldeo catalizador sea un prisma con una primera y una segunda superficie triangulares y que el cuerpo de moldeo catalizador esté provisto de tres aberturas continuas que se extienden desde una primera superficie del cuerpo de moldeo, que cubre la primera superficie triangular del prisma, hasta una segunda superficie del cuerpo de moldeo, que cubre la segunda superficie triangular del prisma.

El documento WO 0158590 A1 se refiere a un catalizador de soporte de Pd/Ag en el que el cuerpo de moldeo presenta una geometría trilobular.

45 El documento DE 10011307 A1 reivindica un cilindro hueco de OVF para la preparación de AAM con dimensiones geométricas especiales que por lo general consisten en un cilindro hueco relativamente plano con orificio interno comparativamente grande.

En el documento DE 10211447 A1, se reivindica un catalizador de OVF para la oxidación selectiva de hidrocarburos con al menos 4 átomos de C que presenta una estructura esencialmente en forma de cilindro hueco y cuya densidad de comprimido se encuentra por debajo de un valor determinado según una fórmula empírica.

50 En el documento EP 1127618 A1, se divulgan catalizadores moldeados en forma de cilindros huecos en los que las superficies frontales tanto del borde exterior como del borde de la perforación interior están redondeados.

En el documento EP 0004079, se describe un catalizador para la preparación de acetato de vinilo en fase gaseosa que contiene metales preciosos del grupo secundario 8, compuestos de oro, alcalinos, alcalinotérreos y de cadmio, sobre un soporte, que presenta un corte transversal en forma de estrella.

El documento DE3141942 C2 se refiere a un cuerpo de moldeo catalizador en forma de cilindro que posee la forma de un cilindro circular con varias depresiones longitudinales que presentan una profundidad y anchura determinadas.

El documento EP 220933 A1 describe extruidos catalíticos en forma de trébol de cuatro hojas para reacciones de hidrocarburos en reactores de lecho fijo (cuadrilóbulos).

5 En el documento EP 1108470 B1, se describen catalizadores con una masa catalizadora activa sobre soporte inerte en forma de anillos que poseen una o varias muescas en el lado plano superior y/o inferior del anillo.

El documento WO 2009121626 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de un óxido mixto de molibdeno nanocristalino y al uso del óxido mixto de molibdeno en un catalizador para reacciones químicas, p. ej. en un catalizador soportado para la reacción de acroleína hasta ácido acrílico.

10 El documento WO 2010072721 A2 divulga la masa activa catalítica de un cuerpo de moldeo catalizador, que comprende un óxido multielemental que contiene vanadio y fósforo. El volumen de poro PV específico (en ml/g) del cuerpo de moldeo catalizador, la densidad aparente p del cuerpo de moldeo catalizador (en kg/l), la superficie geométrica A_{geo} (en mm^2) y el volumen geométrico V_{geo} (en mm^3) del cuerpo de moldeo catalizador satisfacen las condiciones: $0,275 < PV * p * A_{geo}/V_{geo}$. En un procedimiento para la preparación de anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea de un hidrocarburo, el cuerpo de moldeo catalizador permite una pérdida de presión pequeña y un mayor rendimiento. El documento WO 2006114320 A1 se refiere a un cuerpo catalizador en forma de cilindro que se caracteriza porque están provistas impresiones sobre la superficie periférica del cuerpo catalizador.

20 Estas impresiones están preferiblemente configuradas como ranuras y nervaduras que transcurren paralelas al eje longitudinal del cuerpo catalizador. Este cuerpo catalizador es particularmente adecuado para el reformado con vapor de hidrocarburos.

Es objetivo de la presente invención crear un cuerpo de moldeo catalizador para reacción catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos que, en comparación con el estado de la técnica, esté mejorado y permita particularmente reacciones catalíticas de compuestos orgánicos e inorgánicos con una mayor selectividad y con una mayor productividad.

30 Los rellenos de cuerpos de moldeo catalizadores conducen típicamente en flujo con un fluido (gas/líquido) a una pérdida de presión. De este modo, debe aplicarse en reactores de lecho fijo con flujo de fluido una presión de entrada al reactor dada para dejar fluir la mezcla de reacción a través de los reactores de lecho fijo. Cuanto más alta es la pérdida de presión del relleno, más alta debe elegirse la presión de entrada al reactor. Esto significa que debe gastarse una mayor potencia de compresor para dejar fluir el fluido por el relleno. Una mayor potencia de compresor significa una elevación de los costes operativos. Por tanto, es muy deseable el desarrollo de cuerpos de moldeo que presenten una pérdida de presión baja.

35 Según la invención, se proporciona un cuerpo de moldeo catalizador para reacción catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos en reactores de lecho fijo, en el que el cuerpo de moldeo catalizador está conformado como un cilindro con una superficie básica externa, una superficie cilíndrica, un eje del cilindro y al menos una abertura continua que transcurre paralela al eje del cilindro y la superficie básica externa del cilindro presenta al menos cuatro lóbulos, en el que uno de los cuerpos básicos geométricos envolventes del cuerpo de moldeo catalizador es un prisma que presenta una superficie básica prismática con una longitud y una anchura en el que la longitud es mayor que la anchura, en el que los lóbulos de vértices prismáticos de la superficie básica prismática están cerrados. Los lóbulos pueden servir como espaciadores para cuerpos de moldeo vecinos.

40 El cuerpo de moldeo catalizador según las realizaciones aquí descritas, citado aquí también como cuerpo de moldeo, posee una geometría especial, p. ej. para catalizadores completos, que cuando la mayoría los cuerpos de moldeo catalizadores se incorporan como relleno a reactores de tubo, conducen a una minimización de la pérdida de presión en el flujo del reactor. Por la pérdida de presión menor con los rellenos de cuerpos de moldeo catalizadores según las realizaciones, son alcanzables a la misma presión de entrada al reactor mayores velocidades de flujo y velocidades espaciales ($GHSV = \text{corriente volumétrica total/volumen de reactor}$) que con rellenos de cuerpos con mayor pérdida de presión. De esta forma, son obtenibles mayores rendimientos espaciotemporales (producto de corriente volumétrica/volumen de reactor) y productividades de catalizador (producto de corriente másica/masa de catalizador) de producto comercial. Puede generarse más producto comercial por gasto de energía (energía de compresión) con el uso del cuerpo de moldeo catalizador de realizaciones que con anillos. En comparación con anillos o cilindros huecos, las realizaciones aquí descritas de cuerpos de moldeo catalizadores presentan sorprendentemente también una mayor estabilidad mecánica. El empleo del cuerpo de moldeo catalizador según la invención, citado aquí también como cuerpo de moldeo, se describirá a continuación como ejemplo en la oxidación parcial de butano a anhídrido del ácido maleico en fase gaseosa en reactores de lecho fijo, pero no está limitado a ello. Los cuerpos de moldeo pueden usarse en todos los reactores de lecho fijo con flujo que contengan rellenos como cuerpos de moldeo catalizadores y para la reacción catalizada de componentes orgánicos e inorgánicos en fase gaseosa y líquida.

Las realizaciones aquí descritas de cuerpos de moldeo catalizadores se caracterizan por una actividad específica elevada por g de catalizador y una selectividad elevada. De esta forma, puede obtenerse a su vez una productividad

elevada. El término “productividad” significa la corriente másica de por ejemplo AAM por masa de catalizador. Una productividad elevada significa que, en una instalación de producción existente, puede sintetizarse más producto por unidad de tiempo, p. ej. anhídrido del ácido maleico (AAM).

Además, pueden emplearse para una pérdida de presión máxima dada de un relleno de catalizador entonces al menos un 20 % más de velocidades espaciales (GHSV= corriente volumétrica/volumen de catalizador) comparado con geometrías de cuerpo de moldeo conocidas como, p. ej., esferas, comprimidos o extruidos en forma cilíndrica macizos. Es posible, p. ej. con uno de los cuerpos de moldeo conocidos hasta ahora, una GHSV máxima de 2500 h^{-1} , así son conseguibles con el uso de cuerpos de moldeo catalizadores según las realizaciones velocidades espaciales de al menos 3000 h^{-1} con la misma pérdida de presión. A causa de la menor acumulación de presión específica, es también posible por otro lado desarrollar un caudal dado, p. ej. GHSV de 2500 h^{-1} , con una menor pérdida de presión que con los cuerpos de moldeo convencionales. De esta forma, debe gastarse menos potencia de soplado, lo que conduce a un ahorro de costes energéticos.

Asimismo, los cuerpos de moldeo según las realizaciones posibilitan sorprendentemente un moldeo con menores fuerzas de compresión y/o expulsión que, p. ej. cuerpos de moldeo en forma anular. Esto disminuye el desgaste mecánico de las herramientas que se usan para el moldeo del cuerpo de moldeo. Para obtener cuerpos de moldeo, se cargan con alta fuerza mecánica las herramientas utilizadas, por ejemplo, herramientas de formación de comprimidos, con punzones y moldes. Cuanto más alta es la carga mecánica, más fuertemente se desgastan las herramientas, lo que conduce a un acortamiento del tiempo de vida de las herramientas. Estos efectos indeseados pueden evitarse con los cuerpos de moldeo según la invención.

Es además sorprendente que la temperatura máxima en el lecho catalizador (temperatura de punto caliente) con los cuerpos de moldeo catalizadores de las realizaciones sea menor que en cuerpos de moldeo catalizadores conocidos. Esto puede atribuirse a que, por la geometría de los cuerpos de moldeo catalizadores según la invención en lechos catalizadores, se alcanzan una salida de calor y una distribución de calor mejoradas.

Asimismo, los cuerpos de moldeo catalizadores de las realizaciones aquí descritas presentan una alta estabilidad mecánica, de modo que, por ejemplo, en el transporte de cuerpos de moldeo y el llenado de un reactor de haz de tubos con los cuerpos de moldeo catalizadores, se retarda sustancialmente el daño de los cuerpos de moldeo. Además, los cuerpos de moldeo catalizadores poseen según algunas realizaciones líneas límite redondeadas. De esta forma, se posibilita un proceso de llenado más sencillo y reproducible de un reactor con una baja formación de huecos de relleno.

Igualmente, los cuerpos de moldeo catalizadores según las realizaciones poseen vías de difusión proporcionalmente cortas. Las vías de difusión cortas provocan un alto grado de aprovechamiento de poro, de modo que puede utilizarse menos masa de catalizador para conseguir la conversión de hidrocarburo deseada, así como una mayor selectividad, por ejemplo, de AAM, ya que se reprime la oxidación total de AAM a CO y CO₂.

Asimismo, los cuerpos de moldeo catalizadores según las realizaciones poseen menores densidades con al menos la misma estabilidad de cuerpo de moldeo. Esto da como resultado mayor volumen de poro y mayores dimensiones de poro, lo que acelera la difusión de los reactantes y productos en los cuerpos de moldeo catalizadores. La difusión mejorada conduce a grados de aprovechamiento de poros mayores, de modo que puede utilizarse una menor masa de catalizador para conseguir la conversión de hidrocarburo deseada, así como una mayor selectividad, por ejemplo, de AAM, ya que se reprime la oxidación total de AAM a CO y CO₂.

En el cuerpo de moldeo catalizador según la invención, el cuerpo básico geométrico envolvente es un prisma que presenta una superficie básica prismática con una longitud y una anchura, en el que la longitud es mayor que la anchura. Por ejemplo, el prisma puede ser un ortoedro.

En una realización preferida, el cuerpo de moldeo catalizador puede estar provisto de una depresión entre dos lóbulos vecinos en la superficie cilíndrica. Como alternativa o adicionalmente, el cuerpo de moldeo catalizador puede estar provisto de una elevación entre dos lóbulos vecinos en la superficie cilíndrica. El cuerpo de moldeo catalizador puede comprender dos depresiones dispuestas en contraposición y/o dos elevaciones dispuestas en contraposición. Por elevaciones pueden entenderse también lóbulos adicionales del cuerpo de moldeo catalizador.

El cuerpo de moldeo catalizador según la invención presenta una abertura que transcurre paralela al eje del cilindro. En una realización adicional, el cuerpo de moldeo catalizador posee cuatro lóbulos.

En las realizaciones aquí descritas de cuerpo de moldeo catalizador, al menos un elemento seleccionado de los lóbulos, la depresión, las depresiones, la elevación y las elevaciones puede ser redondeado. Los lóbulos, la depresión o depresiones y la elevación o elevaciones están limitados en este caso por arcos. Los vértices redondeados del cuerpo de moldeo catalizador se citan aquí también como lóbulos. Los cuerpos de moldeo catalizadores conformados prismáticamente conocidos presentan a lo largo de sus bordes longitudinales generalmente una estabilidad proporcionalmente menor, de modo que, por ejemplo, en el proceso de llenado de un reactor con los cuerpos de moldeo catalizadores correspondientes, puede llegarse a desprendimientos en la zona de los bordes longitudinales. Esto se evita mediante los elementos redondeados del cuerpo de moldeo catalizador de las realizaciones aquí descritas.

Correspondientemente a una realización de técnica de producción fácil de realizar y por tanto económica del cuerpo de moldeo catalizador, las aberturas continuas presentan una sección transversal en forma circular u oval.

En una realización, los lóbulos del cuerpo de moldeo catalizador están envueltos en vértices prismáticos de la superficie básica prismática del cuerpo básico geométrico envolvente del cuerpo de moldeo catalizador. A este respecto, dos lóbulos pueden definir la longitud de la superficie básica prismática y/o dos lóbulos definir la anchura de la superficie básica prismática. Según una realización adicional, pueden estar provistas la elevación o elevaciones entre dos lóbulos que definen la longitud, y/o estar provistas la depresión o depresiones entre dos lóbulos que definen la anchura.

Por ejemplo, en la preparación de anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea de hidrocarburos, aparecen en el lecho reactor pérdidas de presión que afectan desventajosamente al caudal de gas y por tanto a la capacidad de producto o que requieren una potencia elevada del ventilador. Para mantener lo más baja posible la pérdida de presión del reactor y conseguir las vías de difusión más cortas posibles dentro del cuerpo de moldeo catalizador, las aberturas continuas del cuerpo de moldeo catalizador presentan según una realización especialmente preferida un diámetro de aproximadamente 0,5 mm a 3 mm, preferiblemente de 1 mm a 2,5 mm.

Para influir positivamente en el flujo de la mezcla gaseosa que entra en el lecho catalizador en la preparación de anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea, es decir, acortar la vía de difusión con estabilidad suficiente simultánea, puede preverse preferiblemente en la técnica de producción que las aberturas continuas presenten el mismo diámetro. Según una realización alternativa, puede preverse que las aberturas continuas presenten un diámetro diferente entre sí.

Un factor que contribuye en la densidad aparente de los cuerpos de moldeo catalizadores en un reactor es la geometría del cuerpo de moldeo catalizador. Para influir sobre la densidad aparente e influir también así sobre las velocidades espaciales del gas que atraviesa el lecho catalizador, puede preverse según una realización adicional del cuerpo de moldeo catalizador que al menos dos de los al menos cuatro vértices redondeados, es decir, los lóbulos, presenten el mismo diámetro externo. Según una realización alternativa, al menos dos o todos los lóbulos presentan el mismo diámetro externo o uno distinto.

Asimismo, la densidad aparente de un reactor cargado con cuerpos de moldeo catalizadores depende del tamaño del cuerpo de moldeo correspondiente. Para mantener las velocidades espaciales adecuadas de la mezcla gaseosa que contiene hidrocarburo y oxígeno en la preparación de anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea, los cuerpos de moldeo presentan preferiblemente una altura de aproximadamente 2 a 20 mm, particularmente de 3 a 10 mm, preferiblemente de 3 a 6 mm. La altura es la dimensión del cuerpo de moldeo catalizador paralela al eje del cilindro.

Según una realización adicional, al menos dos de los lóbulos son diferentes entre sí. A este respecto, el centro de gravedad puede estar alejado del eje del cilindro respectivamente aproximadamente 1,5 a 5 mm, preferiblemente 2,5 a 4 mm. Los vértices redondeados pueden poseer un diámetro de redondeo en el intervalo de aproximadamente 1 a 2 mm. El radio del arco formado respectivamente por los vértices redondeados puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 2 a 3,5 mm. Asimismo, el radio del arco formado respectivamente por las depresiones redondeadas puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 1 a 9 mm.

En otra realización, los lóbulos del cuerpo de moldeo catalizador pueden estar dispuestos en la superficie básica externa de modo que el ángulo entre la perpendicular de una recta a través de los centros de gravedad de los dos lóbulos que definen la anchura de la superficie básica prismática y una recta a través del centro de gravedad de estos lóbulos y a través del eje del cilindro asciende a aproximadamente 10 a 75°, preferiblemente a 25 a 60°.

Asimismo, en una realización del cuerpo de moldeo catalizador, el diámetro externo del cilindro o la distancia entre dos depresiones contrapuestas puede ascender a aproximadamente 3 a 10 mm, preferiblemente a 5 a 8 mm. El diámetro de la abertura o aberturas del cuerpo de moldeo catalizador puede ascender a 0,5 a 4 mm, preferiblemente a 1 a 3 mm.

Como se ilustra anteriormente, en ejemplos de realizaciones del cuerpo básico geométrico envolvente, el cuerpo básico es un ortoedro. En realizaciones adicionales, la relación de volumen del cuerpo de moldeo según la invención a volumen del ortoedro envolvente puede ser mayor del 80 % sin considerar la abertura o aberturas, es decir, incluyendo el volumen de la abertura o aberturas, y mayor del 70 % considerando la abertura o aberturas, es decir, excluyendo el volumen de la abertura o aberturas.

El cuerpo de moldeo según la invención tiene en las realizaciones una superficie geométrica de aproximadamente 0,15 cm² a 5 cm², preferiblemente de 0,5 cm² a 4 cm², con especial preferencia de 1 cm² a 3,5 cm², particularmente de 1,5 cm² a 3 cm².

Según una realización preferida adicional del cuerpo de moldeo catalizador, la relación de superficie geométrica del cuerpo de moldeo a volumen del cuerpo de moldeo asciende a aproximadamente 1 a 1,8 mm⁻¹, y preferiblemente la relación de la superficie geométrica del cuerpo de moldeo a su volumen asciende al menos a 1,2 mm⁻¹ o entre 1,2 y

1,8 mm⁻¹, en la que se recurrió como volumen del cuerpo de moldeo al volumen menos el volumen de la abertura o aberturas, es decir, considerando la abertura o aberturas.

Correspondientemente a una realización del cuerpo de moldeo catalizador, la densidad aparente del cuerpo de moldeo catalizador es menor de 0,75 kg/l, preferiblemente entre 0,45 y 0,7 kg/l.

- 5 La preparación de anhídrido del ácido maleico mediante oxidación en fase gaseosa catalítica heterogénea como ejemplo se lleva a cabo generalmente en los denominados reactores de haz de tubos, en que se superponen cuerpos de moldeo catalizadores en tubos orientados perpendicularmente. Correspondientemente, el cuerpo de moldeo catalizador debe poder soportar el peso del cuerpo de moldeo que se encuentra sobre el mismo. Según una realización preferida adicional del cuerpo de moldeo, la resistencia a la compresión lateral unidireccional media es mayor de 28 N, preferiblemente entre 30 y 60 N, y/o otra resistencia a la compresión lateral unidireccional media, es decir, la resistencia a la compresión lateral en otra dirección, es mayor de 70 N, preferiblemente entre 80 y 240 N.

La superficie de BET del cuerpo de moldeo catalizador según la invención puede ascender aproximadamente a 10 a 300 m²/g, preferiblemente a 12 a 80 m²/g, con especial preferencia a 15-50 m²/g. La superficie de BET se determina según el método de un punto mediante adsorción de nitrógeno según la norma DIN 66132.

- 15 Adicionalmente, puede ser preferible que el volumen de poro integral (determinado según la norma DIN 66133 (porosimetría de Hg)) ascienda a > 100, preferiblemente > 180 mm³/g.

Los cuerpos de moldeo catalizadores según las realizaciones pueden contener el componente o componentes activos catalíticos, citados aquí también como componente o componentes catalizadores, por ejemplo, en forma pura y no diluida como el denominado "catalizador completo", o diluidos con un material de soporte de óxido preferido como catalizador de soporte o como el denominado "catalizador" soportado.

- 20 Típicamente, se citan en la denominada catálisis heterogénea dos tipos de catalizadores (sólidos) distintos (J. Weitkamp y R. Gläser en: Winnacker/Küchler "Chemische Technik: Prozesse und Produkte", vol. 1, Cap. 5, Wiley-VCH, 2004): por un lado, están los denominados "catalizadores soportados", también citados como catalizadores de capa o recubrimiento, entre los que se entiende catalizadores sólidos que se preparan mediante el recubrimiento de un cuerpo de soporte (típicamente no poroso) con una capa porosa que contiene la especie activa catalítica real.

En cambio, se aplica en los denominados "catalizadores de soporte" mediante un procedimiento de impregnación la especie activa catalítica, por ejemplo, metales preciosos como Pd, Pt, Au, Ag, etc. como solución de un compuesto (reductor) de esta especie disperso sobre un soporte poroso, como por ejemplo SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, etc. En los catalizadores de soporte preparados mediante el procedimiento de impregnación, existen la mayoría de veces interacciones químico-físicas entre el soporte y la especie activa que influyen decisivamente en el evento catalítico.

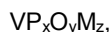
- 30 En los catalizadores soportados, el cuerpo de soporte sirve únicamente de moldeo ("soporte estructural"). En contraposición con los catalizadores soportados, en los que los elementos activos dispersos están distribuidos en el soporte poroso, eventualmente también en una cubierta externa dispuesta sobre el soporte (=catalizador de cubierta), en el catalizador soportado el cuerpo de soporte no poroso está envuelto típicamente por una capa que contiene la especie activa.

Los materiales de soporte adecuados para los catalizadores soportados son por ejemplo óxido de aluminio, dióxido de silicio, silicato de aluminio, dióxido de circonio, dióxido de titanio o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el contenido de componente catalizador en el cuerpo de moldeo catalizador asciende a aproximadamente 3 a 50 % en peso, referido al peso total del cuerpo de moldeo catalizador. En el caso de un catalizador soportado, el contenido de componente catalizador en el cuerpo de moldeo catalizador asciende a 3-50 % en peso, preferiblemente a 5-30 % en peso, referido al peso total del cuerpo de moldeo catalizador.

- 45 El cuerpo de moldeo catalizador de las realizaciones puede estar conformado como catalizador completo, como catalizador soportado o como catalizador de soporte. Como componente activo catalítico, el cuerpo de moldeo catalizador puede comprender óxidos de vanadio y de fósforo, p. ej., para la preparación de anhídrido del ácido maleico a partir de n-butano. Otros componentes activos catalíticos del cuerpo de moldeo catalizador pueden ser uno o varios metales de los grupos secundarios del sistema periódico o uno o varios óxidos metálicos u óxidos mixtos metálicos de metales de los grupos secundarios del sistema periódico. Por ejemplo, el cuerpo de moldeo puede comprender Bi, Mo, Fe, Ni, W, Sb, Co, Mg, Zn, Si, K, Cs, sus óxidos y/o sus óxidos mixtos como componentes activos catalíticos, por ejemplo, para la reacción de propeno hasta acroleína. El cuerpo de moldeo puede comprender también Mo, V, W, Cu, Sb, sus óxidos y/o sus óxidos mixtos como componentes activos catalíticos, por ejemplo, para la reacción de acroleína hasta ácido acrílico. También puede contener el cuerpo de moldeo, p. ej., Mo, V, Te, Nb, Sb, para, p. ej., la reacción de propano hasta ácido acrílico. También puede comprender el cuerpo de moldeo de las realizaciones uno o varios metales preciosos, como Pd, Pt, Au y/o Ag como componentes activos catalíticos, p. ej., para la preparación de acetato de vinilo a partir de eteno en presencia de ácido acético.

- 55 El cuerpo de moldeo catalizador puede contener en las realizaciones como otros componentes activos catalíticos un promotor que se selecciona de metales del sistema periódico de los elementos.

Según una realización preferida del cuerpo de moldeo catalizador, el componente catalizador contiene óxidos de vanadio y de fósforo y corresponde a la fórmula general



en la que M es al menos un promotor, x representa un número de 0,1 a 3 y es un número ajustado a las valencias de V, P y M y z representa un número de 0 a 1,5.

Como ya se ha indicado anteriormente, el promotor puede seleccionarse de metales. Preferiblemente, el promotor se selecciona de cromo, níquel, magnesio, aluminio, silicio, wolframio, niobio, antimonio y/o cesio.

Según el modo de procedimiento, puede ser preferible utilizar aún más elementos promotores que los anteriormente citados. En el correspondiente modo de procedimiento, puede ser preferible por tanto si el promotor se selecciona además de litio, cinc, hierro, bismuto, telurio, plata, molibdeno y/o circonio.

Es conveniente cuando la proporción de promotor en forma de un óxido o en forma de un compuesto que puede convertirse en un óxido asciende a 0,005 % en peso a 5 % en peso, referido al peso total del cuerpo de moldeo.

Pueden añadirse también al cuerpo de moldeo catalizador coadyuvantes, como por ejemplo coadyuvantes de formación de comprimidos o formadores de poros. Los coadyuvantes de formación de comprimidos se añaden generalmente cuando el moldeo del cuerpo de moldeo catalizador se realiza mediante formación de comprimidos. Los coadyuvantes de formación de comprimidos son generalmente inertes catalíticamente y mejoran las propiedades de formación de comprimidos del polvo precursor catalizador así citado, por ejemplo, mediante elevación de la capacidad de deslizamiento y/o fluidez. Es un coadyuvante de formación de comprimidos especialmente adecuado el grafito. Los coadyuvantes de formación de comprimidos añadidos pueden permanecer en el catalizador activado y se presentan generalmente a una magnitud de 1 a 5 % en peso en el cuerpo de moldeo catalizador referido al peso total del cuerpo de moldeo catalizador.

El cuerpo de moldeo catalizador puede contener además formadores de poros. Los formadores de poros son sustancias que se utilizan para el ajuste selectivo de la estructura de poros en el intervalo de mesoporos y macroporos. A este respecto, se trata generalmente de compuestos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y/o nitrógeno, que se añaden antes del moldeo del polvo precursor catalizador y se trituran o vaporizan en la activación posterior del cuerpo de moldeo catalizador, por ejemplo, por calcinación, y por tanto aparecen como parte predominante en el cuerpo de moldeo creado y producen a este respecto poros.

El cuerpo de moldeo catalizador según la invención puede usarse para una reacción de oxidación parcial, para una reacción de oxidación parcial de uno o varios hidrocarburos, para la preparación de anhídrido del ácido maleico a partir de hidrocarburos, para la preparación de monómero de acetato de vinilo mediante oxidación de eteno en presencia de ácido acético o para la oxidación de propeno o propano hasta acroleína y/o ácido acrílico. Una realización se refiere al uso del cuerpo de moldeo catalizador según las realizaciones anteriores para reacciones de oxidación parcial, para reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos o para la preparación de anhídrido del ácido maleico a partir de hidrocarburos. En uno de dichos usos, puede utilizarse también como hidrocarburo n-butano. A continuación, se describe un uso de realizaciones para la preparación de anhídrido del ácido maleico a partir de hidrocarburos, sin limitar por ello la invención.

Pueden utilizarse como hidrocarburos a este respecto hidrocarburos no aromáticos con 4 a 10 átomos de carbono. A este respecto, se requiere que el hidrocarburo no contenga menos de 4 átomos de carbono en una cadena lineal o en un anillo. Se prefiere especialmente el hidrocarburo n-butano. Aparte de n-butano, son también adecuados pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano o mezclas de cualquiera de estos compuestos con o sin n-butano, siempre que contengan al menos 4 átomos de carbono en la cadena lineal.

Pueden utilizarse también hidrocarburos insaturados igualmente para la transformación en anhídrido del ácido maleico. Son hidrocarburos insaturados adecuados, por ejemplo, buteno (1-buteno y 2-buteno), 1,3-butadieno, pentenos, hexenos, heptenos, octenos, nonenos, decenos así como mezclas de cualquiera de estos compuestos, con la condición de que contengan al menos 4 átomos de carbono en la cadena lineal. Son igualmente adecuados furanos sustituidos y no sustituidos, p. ej. tetrahidrofurano, y además compuestos aromáticos, por ejemplo, benceno y sus derivados.

El cuerpo de moldeo catalizador según las realizaciones aquí descritas puede prepararse, por ejemplo, como se describe en el documento WO 97/12674 A1, en el que se realiza el moldeo correspondiente a la geometría de las realizaciones.

Se ilustran brevemente a continuación como ejemplo las etapas esenciales de una posible realización de un cuerpo de moldeo catalizador de OVF con conformación de un polvo precursor catalizador, moldeo y posterior activación:

- Reacción de un compuesto de vanadio pentafuncional (por ejemplo, V_2O_5) con un disolvente reductor (por ejemplo isobutanol) en presencia de un compuesto de fósforo pentafuncional (por ejemplo, ácido o-fosfórico u otro ácido fosfórico como ácidos pirofosfóricos y/o sus mezclas, etc.) y, eventualmente, un promotor. La

reacción citada anteriormente puede llevarse a cabo eventualmente en presencia de un material de soporte, que se presenta por ejemplo en forma de polvo y se dispersa en el disolvente.

- Obtención del precursor catalizador que contiene vanadio, fósforo y oxígeno formado, por ejemplo, mediante filtración, vaporización, decantación o centrifugación.
- Secado y eventualmente calcinación del precursor catalizador. Puede entremezclarse con el precursor catalizador secado eventualmente material de soporte en forma de polvo y/o un formador de poros. El secado puede realizarse por ejemplo a vacío con gas protector o con exceso de oxígeno.
- Moldeo mediante transformación en la geometría según las realizaciones aquí descritas. Antes del moldeo, pueden añadirse coadyuvantes de formación de comprimidos al precursor catalizador secado.
- Activación del precursor catalizador que contiene vanadio, fósforo y oxígeno y eventualmente promotor mediante calentamiento en una atmósfera que puede contener oxígeno, nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, hidrocarburos, monóxido de carbono y/o vapor de agua o mezclas de los mismos. Mediante la selección de la temperatura, tasa de calentamiento, duración del tratamiento y atmósfera gaseosa, pueden determinarse las propiedades mecánicas y/o catalíticas del cuerpo de moldeo catalizador.

El cuerpo de moldeo catalizador puede prepararse, por ejemplo, mezclando el polvo precursor catalizador secado en primer lugar con un aglutinante o con un deslizante. La preparación del cuerpo de moldeo se realiza, por ejemplo, entonces en una prensa de comprimidos con un plato giratorio en cuyo perímetro se disponen varias aberturas con una sección transversal correspondiente, por ejemplo, una sección transversal cuadrilobulada. Se rellena con la mezcla esta abertura (moldes), que se mantiene por debajo con un troquel, y durante la rotación del plato giratorio se empujan desde arriba por ejemplo tres espigas que se encuentran en los sitios de las aberturas para producir. En la rotación posterior del plato giratorio, interviene desde arriba un troquel con una sección transversal correspondiente que está provisto de aberturas en que penetran las espigas por depresión del troquel superior. Los cuerpos de moldeo comprimidos se extruyen en la rotación posterior del plato giratorio después de la retirada del troquel inferior y la compresión adicional del troquel superior sobre los moldes. El cuerpo de moldeo así creado se activa después, p. ej. mediante calcinación.

Resultan rasgos y funcionalidades adicionales de la siguiente descripción de realizaciones, figuras y reivindicaciones dependientes.

Todos los rasgos aquí descritos y no mutuamente excluyentes de realizaciones pueden combinarse entre sí. Los elementos iguales de las realizaciones se prevén en la siguiente descripción con las mismas referencias. Las dimensiones y ángulos de realizaciones y ejemplos aquí descritos pueden comprender adicionalmente las tolerancias de medida y producción habituales. Los elementos de una realización pueden aprovecharse en otras realizaciones sin mención adicional. Las realizaciones de la invención se describen precisamente mediante los siguientes ejemplos por medio de figuras, sin desear limitarla por ello:

Las Fig. 1a y 1b muestran un cuerpo de moldeo catalizador según un primer ejemplo;

las Fig. 2a y 2b muestran un cuerpo de moldeo catalizador según un segundo ejemplo;

las Fig. 3a y 3b muestran un cuerpo de moldeo catalizador según un tercer y cuarto ejemplos; y

la Fig. 4 muestra el comportamiento de compresión del primer a tercer ejemplos en comparación con un ejemplo comparativo.

En la Fig. 1a y 1b se muestra un cuerpo de moldeo catalizador 100 según un primer ejemplo (ejemplo 1) de una realización. El cuerpo de moldeo catalizador está conformado como un cilindro con una superficie básica externa 150, una superficie cilíndrica 152, un eje del cilindro 154 y al menos una abertura continua que transcurre paralela al eje del cilindro 160. Un cuerpo básico geométrico envolvente del cuerpo de moldeo catalizador 100 es un prisma 10 con una superficie básica hexagonal 11, como se representa en la Fig. 1b. Como alternativa, el cuerpo de moldeo geométrico envolvente del cuerpo de moldeo catalizador puede elegirse de un prisma con una superficie básica (no mostrada) rectangular, p. ej. un ortoedro.

La Fig. 1a muestra una vista en perspectiva del cuerpo de moldeo catalizador 100, mientras que la Fig. 1b representa una vista superior de la superficie básica externa 150 del cuerpo de moldeo catalizador, así como de la superficie básica 11 del prisma 10. El cilindro, así como la superficie básica externa 150 del cilindro, posee cuatro vértices redondeados 110, 120, 130 y 140, es decir, lóbulos que se extienden a lo largo del cilindro paralelamente al eje del cilindro. Los lóbulos 110 y 120 o 130 y 140 forman entre sí respectivamente el lado largo 156 de la superficie básica externa 150. Los lóbulos 120 y 130 o 140 y 110 forman entre sí respectivamente el lado ancho 158 de la superficie básica externa 150. Las dimensiones de los lados largos 156 son mayores que las dimensiones de los lados anchos 158. La dimensión del lado largo 156 asciende a 7,2 mm, la dimensión del lado ancho 158 asciende a 5,5 mm.

- Los cuatro lóbulos 110, 120, 130, 140 presentan respectivamente el mismo diámetro externo de 1,5 mm, es decir, el radio del arco formado respectivamente por los lóbulos asciende a 0,75 mm. En los lados largos 156, está provisto entre los lóbulos respectivamente una elevación 170, mientras que en los lados anchos 158 están provistos entre los lóbulos depresiones 172. El cuerpo de moldeo 100 puede designarse por tanto como doble alfa. Está ejecutado como un anillo o cilindro hueco, en el que los lóbulos sirven como espaciadores. El diámetro externo del cilindro, es decir la distancia entre las depresiones 172, asciende a 6 mm. El diámetro de la abertura 160 asciende a 2,4 mm.
- Los lóbulos 110 a 140 poseen respectivamente un centro de gravedad 180, en el que el centro de gravedad está alejado respectivamente del eje del cilindro 3,5 mm.
- La posición de los vértices redondeados o lóbulos 110 a 140 se define mediante un ángulo. Los lóbulos 110 a 140 están dispuestos en la superficie básica externa de modo que el ángulo entre la perpendicular de una recta a través de los centros de gravedad de los lóbulos 120 y 130 o 140 y 110, que definen la anchura de la superficie básica prismática, y una recta a través del centro de gravedad de estos lóbulos y a través del eje de cilindro asciende a 35°.
- La longitud de los lóbulos se define por la distancia del eje del cilindro al centro de gravedad de los lóbulos, que en este ejemplo asciende a 3,5 mm.
- Los radios de los arcos formados por las elevaciones 170 ascienden respectivamente a 6 mm y los radios de los arcos formados por las depresiones 172 ascienden respectivamente a 3 mm. Los radios de las depresiones formadas entre los lóbulos 110 a 140 y las elevaciones 170, es decir, sus arcos, ascienden respectivamente a 1,8 mm. Las elevaciones 170 pueden entenderse como dos lóbulos adicionales del cuerpo de moldeo catalizador 100, que son distintos de los lóbulos 110 a 140.
- La altura, es decir, la longitud paralela al eje del cilindro 154, del cuerpo de moldeo catalizador 100 asciende a 6 mm. La forma geométrica envolvente es el prisma 10, cuya sección transversal es más larga que ancha.
- La superficie básica hexagonal del prisma 10 envolvente del cuerpo de moldeo catalizador 100 cubre en el presente ejemplo los lóbulos 110 a 140 y las elevaciones 170. Como alternativa, como se menciona anteriormente, en el ejemplo 1 el prisma envolvente del cuerpo de moldeo 100 puede ser un ortoedro con una superficie básica rectangular, cuyo lado corto se define por las elevaciones 170 y cuyo lado largo se define por los lóbulos 110 y 120 o 130 y 140.
- En las Fig. 2a y 2b, se muestra un cuerpo de moldeo catalizador 200 según un segundo ejemplo (ejemplo 2) de una realización. El cuerpo de moldeo 200 se diferencia del cuerpo de moldeo 100 en la longitud de los lóbulos 210, 220, 230, 240, que en este ejemplo asciende a 3 mm.
- Las Fig. 3a y 3b ilustran un tercer y cuarto ejemplos (Ejemplos 3 y 4) de una realización de los cuerpos de moldeo catalizadores 300 y 400. Los cuerpos de moldeo catalizadores 300 y 400 de estos ejemplos están ejecutados menores que los cuerpos de moldeo 100 y 200, con las siguientes dimensiones: la altura, es decir la dimensión del cuerpo de moldeo catalizador paralela al eje del cilindro, asciende a 5,5 mm. El diámetro de la abertura 360 o 460 asciende a 2,4 mm. La longitud de los lóbulos 310 a 340 o 410 a 440 asciende a 3,5 mm. Los lados largos de la superficie básica externa tienen una dimensión de 6,67 mm. Los lados anchos de la superficie básica externa poseen una dimensión de 5,9 mm. El ángulo para la definición de la posición de los lóbulos asciende respectivamente a 40°. El diámetro de los lóbulos 310 a 340 y 410 a 440 asciende a 1,4 mm. Las depresiones 372 y 472 poseen como límite arcos de radio 4 mm. Las elevaciones 370 y 470 forman arcos respectivamente de un radio de 2,75 mm. Los radios de las depresiones formadas entre los lóbulos 310 a 340 y las elevaciones 370 o 470 ascienden para el tercer ejemplo, el cuerpo de moldeo 300 (Fig. 3a), a 2,5 mm, y para el cuarto ejemplo, el cuerpo de moldeo 400 (Fig. 3b), a 1,5 mm.
- En los Ejemplos 3 y 4, el prisma envolvente del cuerpo de moldeo 300 o 400 respectivo es un ortoedro con una superficie básica rectangular (no mostrada) que cubre los cuatro lóbulos del cuerpo de moldeo respectivo.
- Según la invención, el radio del arco formado respectivamente por los lóbulos redondeados 110 a 140, 210 a 240, 310 a 340 y 410 a 440 puede encontrarse en el intervalo de 0,5 a 2,5 mm. El radio de los arcos formados respectivamente por las elevaciones redondeadas 170, 270, 370 y 470 puede encontrarse según la invención en el intervalo de 2 a 3,5 mm. Asimismo, según la invención el radio del arco formado respectivamente por las depresiones redondeadas 172, 272, 372 y 472 puede encontrarse en el intervalo de 1 a 9 mm.
- Un ejemplo comparativo está compuesto por un anillo con un diámetro de 5,6 mm, una dimensión (altura) a lo largo del eje del anillo de 5,6 mm y un diámetro de orificio de 2,4 mm.
- Los ejemplos 1 a 3, así como el ejemplo comparativo, están compuestos por óxido mixto de vanadio y fósforo (OVF, relación molar de P/V= 1,07; contenido de hidrocarburo del cuerpo de moldeo 4,2 % en peso; índice de oxidación de vanadio VO_x 4,2; superficie de BET del cuerpo de moldeo 22 m²/g, medida según la norma DIN 66131). Los ejemplos adicionales 1a, 2a, 3a, y un ejemplo comparativo a se moldeaban correspondientemente a los cuerpos de moldeo de los ejemplos 1 a 3, así como el ejemplo comparativo, y estaban compuestos por un óxido mixto de Al_2O_3/SiO_2 (Al_2O_3/SiO_2 = 90/10, fabricante: Sasol, superficie de BET: 400 m²/g, volumen de poro: 0,75 ml/g). Eran ejemplos adicionales no descritos aquí con detalle cuerpos de moldeo de SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , que se moldeaban como los cuerpos de moldeo de los ejemplos 1 a 3 así como el ejemplo comparativo.

Las fuerzas de compresión encontradas durante la formación de comprimidos de los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo en una prensa de comprimidos rotativa RoTabT de la compañía Kg-pharma se reproducen en la Tabla 1. Las fuerzas de compresión y expulsión indicadas se leyeron en la prensa de comprimidos.

Tabla 1

Muestra	Ejemplo comparativo de anillo	Doble alfa grande I (100), ejemplo 1	Doble alfa grande II (200), ejemplo 2	Doble alfa pequeño I (300), ejemplo 3
Fuerza de compresión, kN	9,0-9,8	3,8-4,3	4,0-4,5	2,0-2,2
Fuerza de expulsión, kN	750-800	340-380	350-400	280-320

Quando deben gastarse altas fuerzas de compresión para poder preparar cuerpos de moldeo catalizadores en forma de comprimidos con la estabilidad exigida (resistencia a la compresión lateral) y actuar altas fuerzas de expulsión (= fricción en la descarga de los comprimidos), se cargan con fuerza mecánica las herramientas de formación de comprimidos, es decir troquel y moldes. Cuanto más alta es la carga mecánica, más fuertemente se desgastan las herramientas, lo que conduce a un acortamiento del tiempo de vida de las herramientas. En los moldes según la invención, se encuentran fuerzas de compresión y expulsión menores que en los anillos, especialmente en cuerpos de moldeo 300.

Se muestra en la Fig. 4 el comportamiento de compresión mejorado de los rellenos de cuerpo de moldeo 100, 200 y 300 en comparación con un relleno de anillo del ejemplo comparativo. Se llevaron a cabo las medidas a temperatura ambiente y la corriente volumétrica ascendía a $4 \text{ m}^3/\text{h}$ (condiciones normales). Para cuantificar el comportamiento de pérdida de presión, se midió la presión dinámica en un tubo de 4 m de largo con un diámetro interno de 21 mm dependiendo de la altura de relleno. En una serie de pruebas, se usaron los cuerpos de moldeo de los ejemplos 1 a 3 así como del ejemplo comparativo de óxido mixto de vanadio y fósforo (OVF). Otra serie de pruebas afectaba a los ejemplos 1a, 2a, 3a y al ejemplo comparativo a, que se moldeaban correspondientemente a los cuerpos de moldeo de los ejemplos 1 a 3 así como el ejemplo comparativo, pero estaban compuestos por óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

En la Fig. 4 se aplica la presión dinámica resultante de la serie de pruebas de los ejemplos 1 a 3 así como del ejemplo comparativo en función de la altura de relleno. Es evidente por la Fig. 4 que la pérdida de presión con el uso de un relleno del ejemplo 1, un relleno del ejemplo 2 y un relleno del ejemplo 3 era claramente menor que con el uso de un relleno del ejemplo comparativo. La serie de pruebas de los ejemplos 1a, 2a, 3a y del ejemplo comparativo a no se muestra en la Fig. 4, ya que conducía a resultados idénticos que con la serie de pruebas de los Ejemplos 1 a 3 así como el ejemplo comparativo. Se mostraba así que no había diferencia en el comportamiento de presión dinámica cuando se preparaban cuerpos de moldeo de OVF o Al_2O_3 . Las eventuales diferencias en la rugosidad de superficie no desempeñan ningún papel o solo uno subordinado.

Las Tablas 2 y 3 muestran los resultados de las medidas de rendimiento a dos GHSV distintas. La longitud del relleno ascendía respectivamente a 5,5 m del reactor con un diámetro interno de tubo de 21 mm. Se ajustaron como presión de entrada al reactor respectivamente 2650 mbar (absolutos). Para las medidas de la tabla 2, se utilizó una GHSV de 1810 h^{-1} y para las medidas de la tabla 3 una GHSV de 2015 h^{-1} .

Tabla 2:

Longitud del relleno: 5,5 mm; diámetro de tubo: 21 mm; presión de entrada al reactor: 2650 mbar (absolutos); GHSV: 1810 h^{-1}				
Condiciones/resultados	Ejemplo comparativo de anillo	Doble alfa grande Ejemplo 1	Doble alfa grande Ejemplo 2	Doble alfa pequeño Ejemplo 3
Temperatura de baño salino, °C	420	415	419	421
Temperatura de punto caliente, °C	457	443	453	449
Conversión, % en moles	85,5	86,5	85,0	85,5
Selectividad, % en moles	68,5	67,1	68,9	71,0
Pérdida de presión, mbar	800	515	590	550
Productividad de AM, $\text{g}_{\text{MA}}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$	115	128	118	147
Productividad/pérdida de presión $\text{g}_{\text{MA}}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mbar})$	0,144	0,249	0,198	0,267

Tabla 3

Longitud del relleno: 5,5 mm; diámetro de tubo: 21 mm; presión de entrada al reactor: 2650 mbar (absolutos); GHSV: 2015 h ⁻¹				
Condiciones/resultados	Ejemplo comparativo de anillo	Doble alfa grande Ejemplo 1	Doble alfa grande Ejemplo 2	Doble alfa pequeño Ejemplo 3
Temperatura de baño salino, °C	421	416	419	423
Temperatura de punto caliente, °C	453	443	448	445
Conversión, % en moles	83	82	82	82
Selectividad, % en moles	69,9	67,9	69,4	71,3
Pérdida de presión. Mbar	990	650	740	690
Productividad de AM, g _{MA} /(kg _{cat} ·h)	124	137	126	157
Productividad/pérdida de presión g _{MA} /(kg _{cat} ·h·mbar)	0,125	0,211	0,170	0,228

Como es evidente por las tablas 2 y 3, se consiguen a conversiones comparables en butano y temperaturas de baño salino comparables mayores productividades con los cuerpos de moldeo catalizadores 100, 200 y 300 de los Ejemplos 1 a 3 que con las geometrías de anillo del ejemplo comparativo. La mejora conseguida por los moldes catalizadores de los Ejemplos 1 a 3 frente al ejemplo comparativo se muestra con especial claridad mediante el cociente de productividad y pérdida de presión (=productividad por gasto de energía). Resulta en este sentido para los cocientes la siguiente sucesión: Ejemplo 3 > Ejemplo 1 > Ejemplo 2 > Ejemplo comparativo.

Además, se ve claramente por las tablas 2 y 3 que la temperatura máxima del lecho catalizador (temperatura de punto caliente) con los cuerpos de moldeo catalizadores 100, 200 y 300 de los Ejemplos 1 a 3 es menor frente al ejemplo comparativo 1. Esto es atribuible a que se consigue una retirada de calor mejorada y una distribución de calor mejorada en el lecho catalizador con los cuerpos de moldeo catalizadores 100, 200 y 300 de los Ejemplos 1 a 3 frente al ejemplo comparativo. Estos efectos se documentan en las Tablas 2 y 3 por las diferencias de temperatura entre la temperatura de baño salino y de punto caliente de los ejemplos 1 a 3, que son menores en comparación con la diferencia de temperatura de baño salino a temperatura de punto caliente del ejemplo comparativo.

Tabla 4:

Datos característicos de doble alfa en comparación con las características de distintos anillos			
Cuerpo de moldeo	Densidad aparente ¹⁾ kg/l	Densidad de comprimido ²⁾ kg/l	Resistencia a la compresión lateral media, N
Doble alfa (100) Ejemplo 1	0,62	1,70	31, 223 ³⁾
Doble alfa (200) Ejemplo 2	0,69	1,71	34, 230 ³⁾
Doble alfa (300) Ejemplo 3	0,56	1,58	40, 106 ³⁾
Ejemplo comparativo de anillo (Ø= 5,6 mm)	0,76	1,75	24
¹⁾ medido en tubo de 1 m de longitud y 21 mm de diámetro interno			
²⁾ medido mediante porosimetría de Hg			
³⁾ primer intervalo lado menos estable, segundo intervalo lado estable			

En la Tabla 4, se indican datos característicos adicionales de los cuerpos de moldeo catalizadores 100, 200 y 300 de los Ejemplos 1 a 3 en comparación con los datos de anillos del ejemplo comparativo. Se determinó la densidad aparente en un tubo con una longitud de 1 m y un diámetro interno de 21 mm basándose en la norma DIN ISO 697. Las diferencias del procedimiento de medida usado para el procedimiento según la norma DIN ISO 697 eran el volumen de medida, obtenido mediante la longitud de 1 m de tubo y el diámetro interno de 21 mm, y el uso de cuerpos de moldeo en lugar de polvo. Se midió la densidad de comprimido mediante porosimetría de Hg (Porotec, Pascal440 Series) según la norma DIN 66133. Se llevó a cabo la resistencia a la compresión lateral con un comprobador de comprimidos (compañía Phramatron, Dr. Schleuniger, Modelo 6D), según la norma ASTM D4179-88a. Se muestra que el denominado doble alfa, en comparación con anillos, presenta, además de un menor comportamiento de pérdida de presión en lecho fijo, una menor densidad aparente, una menor densidad de comprimido y una mayor estabilidad mecánica en la dirección espacial del lado más largo de la superficie básica externa incluso 5-10 veces mayor.

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo de moldeo catalizador para reacción catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos en reactores de lecho fijo,
5 en el que los cuerpos de moldeo catalizadores (100; 200; 300; 400) están conformados como cilindros con una superficie básica externa (150), una superficie cilíndrica (152), un eje del cilindro (154) y al menos una abertura continua que transcurre en paralelo al eje del cilindro (160) y la superficie básica externa del cilindro presenta al menos cuatro lóbulos (110, 120, 130, 140; 210; 220, 230, 240; 310, 320, 330, 340; 410, 420, 430, 440),
en el que el cuerpo básico geométrico envolvente del cuerpo de moldeo catalizador es un prisma (10) que presenta una superficie básica prismática con una longitud y una anchura, en el que la longitud es mayor que la anchura,
10 en el que los lóbulos de los vértices del prisma de la superficie básica prismática están cerrados.
2. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que está provista una depresión (172) en la superficie cilíndrica entre dos lóbulos vecinos, y/o está provista una elevación (170) en la superficie cilíndrica entre dos lóbulos vecinos.
3. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores,
15 en el que el cuerpo de moldeo catalizador presenta una abertura que transcurre paralela al eje del cilindro (160) y/o cuatro lóbulos; y/o
en el que el cuerpo de moldeo catalizador presenta dos depresiones dispuestas en contraposición y/o dos elevaciones dispuestas en contraposición.
4. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores,
20 en el que el cuerpo de moldeo catalizador posee una relación de superficie geométrica del cuerpo de moldeo catalizador a volumen del cuerpo de moldeo catalizador de 1 a 1,8 mm⁻¹; y/o
en el que al menos un elemento seleccionado de lóbulos, depresión, depresiones, elevación y elevaciones es redondeado.
5. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el prisma (10) es un ortoedro; y/o
25 en el que la relación de volumen de cuerpo de moldeo catalizador a volumen del ortoedro envolvente es mayor del 80 % sin consideración de al menos una abertura y mayor del 70 % considerando al menos una abertura; y/o
en el que dos lóbulos definen la longitud de la superficie básica prismática y/o dos lóbulos definen la anchura de la superficie básica prismática.
6. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que están provistas una elevación o elevaciones entre lóbulos que definen la longitud, y/o están provistas una depresión o depresiones entre vértices que definen la anchura.
30
7. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que los lóbulos son redondeados, poseen respectivamente un centro de gravedad (180) y/o al menos dos de los lóbulos son distintos entre sí; y/o
en el que el centro de gravedad está alejado del eje del cilindro 1,5 a 5 mm, preferiblemente 2,5 a 4 mm; y/o
35 en el que los lóbulos redondeados poseen un diámetro de redondeo en el intervalo de 1 a 2 mm; y/o
en el que el radio del arco formado respectivamente por los lóbulos redondeados se encuentra en el intervalo de 0,5 a 2,5 mm y/o
en el que el radio del arco formado respectivamente por las elevaciones redondeadas se encuentra en el intervalo de 2 a 3,5 mm; y/o
40 en el que el radio del arco formado respectivamente por las depresiones redondeadas se encuentra en el intervalo de 1 a 9 mm.
8. Cuerpo de moldeo catalizador según la reivindicación 7, en el que los lóbulos están dispuestos en la superficie básica externa de modo que el ángulo entre la perpendicular de una recta a través de los centros de gravedad de los dos vértices que definen la anchura de la superficie básica prismática y una recta a través del centro de gravedad de estos vértices y a través del eje de cilindro asciende a 10 a 75°, preferiblemente a 25 a 60°.
45
9. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la dimensión o altura del cuerpo de moldeo catalizador paralela al eje del cilindro asciende a 2 a 20 mm, preferiblemente a 3 a 6 mm; y/o

en el que la longitud de la superficie básica prismática asciende a 2 a 10 mm, preferiblemente a 4 a 8 mm.

10. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones 2 a 9, en el que el diámetro externo del cilindro o la distancia entre dos depresiones contrapuestas asciende a 3 a 10 mm, preferiblemente a 5 a 8 mm; y/o en el que el diámetro de la abertura asciende a 0,5 a 4 mm, preferiblemente a 1 a 3 mm.

5 11. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad aparente del cuerpo de moldeo catalizador es menor de 0,75 kg/l; y/o

en el que la resistencia a la compresión lateral unidireccional media es mayor de 28 N y/u otra resistencia a la compresión unidireccional media es mayor de 70 N.

10 12. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un elemento seleccionado de óxidos mixtos de vanadio y de fósforo, uno o varios metales de grupos secundarios del sistema periódico, un óxido metálico o un óxido mixto metálico de metales de grupos secundarios del sistema periódico y uno o varios metales preciosos.

15 13. Cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un elemento seleccionado de óxido de aluminio, dióxido de silicio, silicato de aluminio, dióxido de circonio y dióxido de titanio.

20 14. Uso de un cuerpo de moldeo catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 12 para una reacción de oxidación parcial, para una reacción de oxidación parcial de uno o varios hidrocarburos, para la preparación de anhídrido del ácido maleico a partir del hidrocarburo o n-butano, para la preparación de monómero de acetato de vinilo mediante oxidación de eteno en presencia de ácido acético, o para la oxidación de propeno o propano hasta acroleína y/o ácido acrílico.

FIG 1a

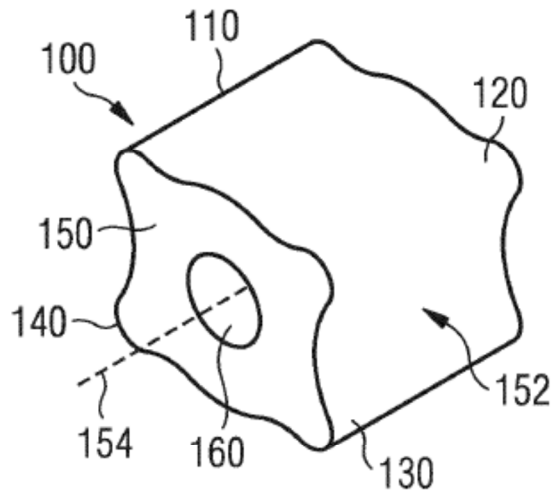


FIG 1b

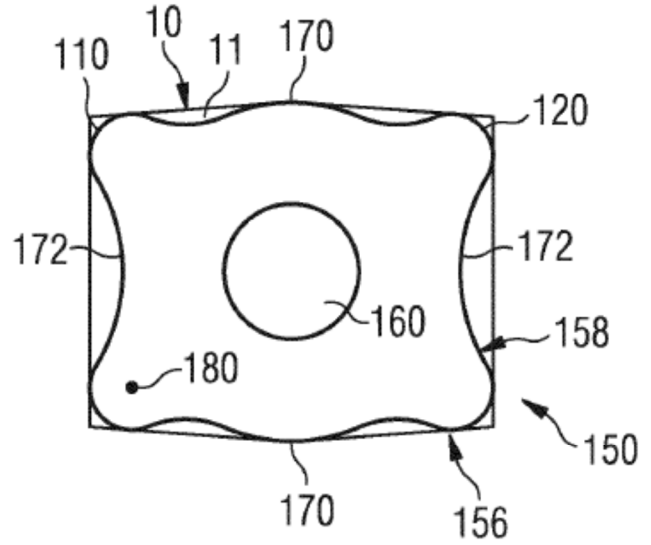


FIG 2a

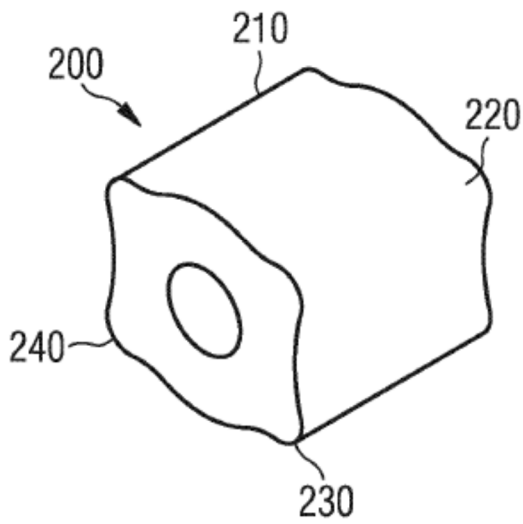


FIG 2b

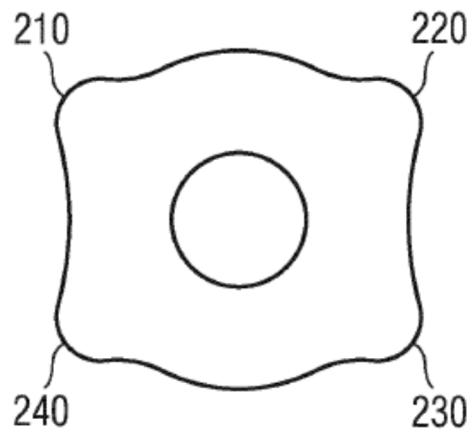


FIG 3a

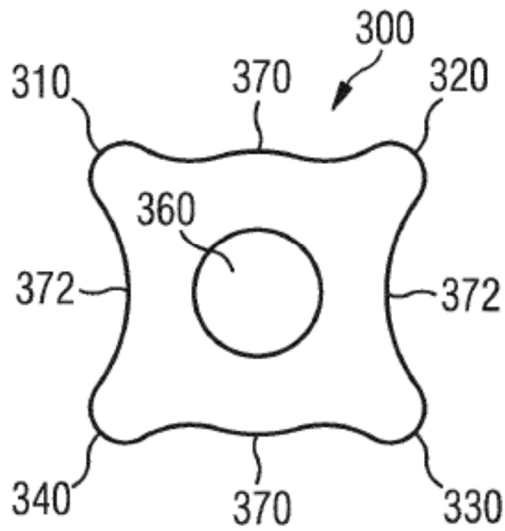


FIG 3b

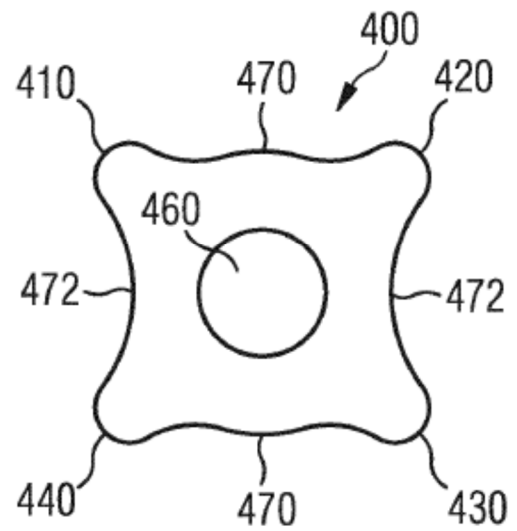


FIG 4

