

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 407**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 27/14</b>	(2006.01) <b>B01J 23/28</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/33</b>	(2006.01) <b>B01J 23/31</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/35</b>	(2006.01) <b>B01J 8/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 47/22</b>	(2006.01) <b>B01J 23/887</b>	(2006.01)
<b>C07C 51/25</b>	(2006.01) <b>B01J 35/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 57/05</b>	(2006.01)	
<b>C07B 33/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 8/02</b>	(2006.01)	
<b>B01J 8/06</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2002 E 08004563 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 1925606**

54 Título: **Método para la oxidación catalítica en fase de vapor**

30 Prioridad:

**28.12.2001 JP 2001399118**  
**11.01.2002 JP 2002004635**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YADA, SHUHEI;**  
**HOSAKA, HIROCHIKA;**  
**JINNO, KIMIKATSU y**  
**SAITO, TERUO**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 743 407 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método para la oxidación catalítica en fase de vapor

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que implica usar un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción y alimentar un gas materia prima para la reacción. La presente invención se refiere más específicamente a un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que está casi exenta de variaciones de temperaturas máximas en tubos de reacción respectivos del reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo.

**Técnica anterior**

15 Se ha conocido hasta ahora un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción (a continuación en el presente documento, puede denominarse "reactor multitubular de lecho fijo"). Además, se ha conocido un método de oxidación catalítica en fase de vapor que usa el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo.

20 Un método de relleno de un catalizador en el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo implica generalmente rellenar cargando el catalizador desde la porción superior del reactor y permitiendo que el catalizador caiga. Sin embargo, según este método, los estados de relleno difieren para los tubos de reacción respectivos debido a motivos que incluyen: (1) el catalizador se pulveriza o se degrada mediante un impacto físico del catalizador cargado para que caiga; y (2) el tiempo de relleno varía. Concretamente, un nivel de pulverización o degradación del catalizador durante el relleno de catalizador difiere para los tubos de reacción respectivos. Además, un tiempo de relleno largo da como resultado una densidad de relleno grande, y un tiempo de relleno corto da como resultado una densidad de relleno pequeña. Por tanto, según un método de relleno convencional, el catalizador se rellenaba de manera compacta para proporcionar estados de presión uniformes de los tubos de reacción respectivos, particularmente una pérdida de presión, que pasa a ser un factor importante en una reacción de oxidación.

No existe ninguna técnica con la finalidad de proporcionar una pérdida de presión uniforme para los tubos de reacción respectivos del reactor multitubular de lecho fijo, y se proponen métodos para resolver el problema (1) o (2).

35 Los ejemplos de un método de supresión de la pulverización o la degradación del catalizador durante el relleno de catalizador incluyen los siguientes.

40 El documento JP 2852712 B divulga un método de mejora de la resistencia mecánica de un catalizador recubriendo el catalizador con un compuesto de polímero orgánico que tiene una propiedad de despolimerización en la superficie del catalizador. Sin embargo, es difícil un recubrimiento uniforme de todo el catalizador, y la resistencia del catalizador varía incluso si la resistencia del catalizador aumenta en su conjunto. El recubrimiento tiene algunos efectos en la reducción de la pérdida de presión, pero este método está lejos de ser un método satisfactorio para proporcionar una pérdida de presión uniforme para los tubos de reacción respectivos.

45 Además, el documento JP 05-031351 A divulga un método de interposición de una sustancia similar a un cordón, que tiene una forma y un grosor que no obstruyen sustancialmente la caída de un catalizador, en el interior de un reactor cuando se rellena el catalizador desde la porción superior del reactor permitiendo que caiga. Se proporciona un ligero efecto para impedir la pulverización o la degradación del catalizador, pero es inevitable un efecto del tiempo de relleno de catalizador en la densidad de relleno. Por tanto, este método está lejos de ser un método satisfactorio para proporcionar una pérdida de presión uniforme en los tubos de reacción respectivos.

Además, el documento JP 10-277381 A divulga un método que implica rellenar hielo seco antes de rellenar un catalizador permitiendo que caiga, rellenar el catalizador y posteriormente vaporizar y retirar el hielo seco.

55 Además, el documento JP 09-141084 A divulga un método de relleno de un catalizador desde la porción superior de un reactor que implica rellenar una sustancia líquida en el interior del reactor, posteriormente rellenar el catalizador y después retirar la sustancia líquida. Sin embargo, estos métodos de relleno del hielo seco o la sustancia líquida de antemano están lejos de ser métodos satisfactorios desde el punto de vista industrial porque el tratamiento posterior después del relleno de catalizador implica tiempo y esfuerzo, y las sustancias manipuladas pueden deteriorar el entorno de trabajo.

Por otro lado, los ejemplos de métodos de control de operación de relleno (tiempo) incluyen los siguientes.

65 El documento JP 11-333282 A divulga un método que usa una máquina de relleno automática dotada de un transportador de alimentación de catalizador y capaz de controlar el tiempo de relleno de catalizador. La patente divulga que la máquina de relleno proporciona un tiempo de relleno uniforme, permitiendo una pérdida de presión

uniforme en los tubos de reacción respectivos. Sin embargo, puede darse como resultado una diferencia en pérdida de presión dependiendo del catalizador, y por tanto, el método está lejos de ser satisfactorio.

5 A continuación, un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo, que usa un medio de calentamiento para absorber el calor de reacción generado en el interior de los tubos de reacción se dota convencionalmente de una placa para cambiar el paso del medio de calentamiento, denominada deflector, para permitir un flujo uniforme del medio de calentamiento en el interior del reactor tanto como sea posible.

10 Un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo de este tipo dotado de un deflector no tuvo problemas particulares cuando el tamaño de una planta era pequeño. Sin embargo, surgen los siguientes problemas cuando el tamaño de la planta, es decir, un reactor pasa a ser más grande para aumentar la productividad a día de hoy.

15 Dicho de otro modo, una porción no uniforme de un flujo del medio de calentamiento se forma en el interior de una carcasa de reactor. Se forma un estado de eliminación de calor deficiente en parte de los tubos de reacción entre una pluralidad de tubos de reacción en el interior del reactor. Puede formarse una zona de alta temperatura anómala localizada (punto caliente) en los tubos de reacción que están en un estado de eliminación de calor deficiente, dando como resultado posiblemente una reacción fuera de control.

20 Además, tales estados de reacción diferentes entre los tubos de reacción dan como resultado un problema de no impedir la formación de tubos de reacción en los que una reacción pasa a estar fuera de control. Además, los diferentes estados dan como resultado problemas de disminución de la producción de un gas producto objetivo y de disminución de la vida útil de catalizador.

25 Por otro lado, un aumento de la alimentación de gas materia prima para potenciar la productividad da como resultado porciones en las que la eliminación de calor es más lenta que la generación de calor durante una reacción, incluso con un reactor convencional de tamaño pequeño. Por tanto, surgen problemas tales como los puntos calientes anteriores.

30 Dicho de otro modo, un método convencional para la oxidación catalítica en fase de vapor que usa el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo no era un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que presentara resultados satisfactorios tales como impedir con eficacia la formación de puntos calientes, producir una gran cantidad de un gas producto de reacción y presentar una vida útil de catalizador larga.

35 Además, el método de relleno del catalizador en los tubos de reacción del reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo tal como se describió anteriormente implica generalmente usar un embudo de relleno. El catalizador se rellena dotando a los tubos de reacción del embudo de relleno, y rellenando el catalizador cargando el catalizador y permitiendo que el catalizador caiga a través del embudo de relleno.

40 Sin embargo, el catalizador pulverizado o degradado formado durante la transferencia, el transporte y la manipulación del catalizador se rellena también en los tubos de reacción según este método. Las variaciones de pérdida de presión pasan a ser grandes, lo que es un factor particularmente importante en una reacción de oxidación durante una etapa de producción de ácido acrílico o ácido metacrílico (a continuación en el presente documento, puede denominarse "ácido (met)acrílico"), y por tanto, este método está lejos de ser un método de relleno satisfactorio para proporcionar una reacción uniforme.

45 Hasta ahora, no hay ninguna técnica disponible para separar y eliminar el catalizador pulverizado o degradado en el catalizador de relleno durante el relleno de catalizador. El método tal como se describió anteriormente se propone meramente para suprimir la pulverización o la degradación del catalizador durante el relleno de catalizador.

50 Sin embargo, estos métodos presentaron problemas porque apenas se evitaban la pulverización o la degradación del catalizador provocadas por una vibración o un impacto que tiene lugar durante la transferencia, el transporte y la manipulación del catalizador desde la producción de catalizador hasta el relleno de catalizador o similares en los tubos de reacción del reactor multitubular de lecho fijo. Además, el catalizador se rellenó en los tubos de reacción del reactor multitubular de lecho fijo junto con el catalizador pulverizado o degradado o similares.

55 Además, cuando se rellena un catalizador en los tubos de reacción del reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo, el método tal como se describió anteriormente se emplea para rellenar el catalizador permitiendo que el catalizador caiga desde la porción superior del reactor.

60 Sin embargo, el catalizador puede pulverizarse o degradarse a partir de un impacto físico durante la caída del catalizador según este método. Para impedir lo anterior, el propio catalizador debe tener una resistencia mecánica por encima de un cierto nivel o el método de relleno debe idearse de alguna manera.

65 La resistencia mecánica del catalizador puede mejorarse hasta un determinado grado ajustando una presión de moldeo del catalizador o ideando operaciones de moldeo o soporte. Sin embargo, el catalizador que tenía una

resistencia mecánica potenciada a través de esas técnicas dio como resultado la reducción de áreas de superficie específicas del catalizador, reduciendo sitios activos eficaces para una reacción, y no permitiendo el control de la distribución de poros eficaz para la reacción. Por tanto, surgen problemas porque se redujo la producción del producto objetivo y el catalizador no era práctico.

5 Además, los ejemplos del método de supresión de la pulverización o la degradación del catalizador durante el relleno de catalizador incluyen los métodos anteriores divulgados en los documentos JP 2852712 B, JP 05-031351 A, JP 10-277381 A y JP 09-141084.

10 Sin embargo, es difícil un recubrimiento uniforme de todo el catalizador para el método de potenciación de la resistencia mecánica del catalizador recubriendo el catalizador, y la resistencia del catalizador varía incluso si la resistencia del catalizador aumenta en su conjunto. El recubrimiento tiene algunos efectos en la reducción de la pulverización o la degradación del catalizador, pero este método requiere una etapa de recubrimiento durante la producción de catalizador y está lejos de ser un método satisfactorio.

15 El método de interposición de una sustancia similar a un cordón proporciona un efecto de impedir la pulverización o la degradación del catalizador. Sin embargo, el método requiere una operación de tirar de la sustancia similar a un cordón mientras se rellena el catalizador. Son inevitables efectos tales como la prolongación del tiempo de operación de relleno o similares, y por tanto, este método está lejos de ser satisfactorio.

20 El método de relleno del hielo seco o la sustancia líquida antes del relleno de catalizador puede dar como resultado un tratamiento posterior que supone tiempo y esfuerzo después del relleno de catalizador y un deterioro del entorno de trabajo dependiendo de las sustancias manipuladas, y por tanto, está lejos de ser satisfactorio desde el punto de vista industrial. El documento US 6 333 011 B1 divulga un método para la oxidación catalítica en fase de vapor.

25 **Divulgación de la invención**

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y un objeto de la invención es proporcionar un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que logre resultados satisfactorios tales como impedir con eficacia la formación de puntos calientes, producir una gran cantidad de un gas producto de reacción y prolongar la vida útil de catalizador. Pueden obtenerse estos resultados satisfactorios usando un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción, haciendo circular un medio de calentamiento por el exterior de los tubos de reacción y alimentando un gas materia prima en el interior del reactor relleno con un catalizador.

35 Los ejemplos de métodos para impedir la formación de los puntos calientes incluyen: mejoras con respecto al equipo del reactor tal como una reducción del diámetro de tubo de reacción, el uso de un medio de calentamiento que tiene una capacidad calorífica grande y un aumento de la cantidad del medio de calentamiento circulante para reducir la temperatura de una capa de catalizador en el interior de los tubos de reacción; y mejoras con respecto a condiciones de reacción tales como un cambio de la concentración del gas materia prima.

40 Sin embargo, someter de manera similar y uniforme todos los tubos de reacción en el reactor a esos métodos da como resultado un alto coste y tampoco es preferible en cuanto a la mejora de la productividad. Además, los estados de reacción de los tubos de reacción respectivos en el interior del reactor no serán uniformes según esos métodos.

45 Los inventores de la presente invención han estudiado intensamente y han confirmado que unos estados de reacción uniformes de los tubos de reacción en el interior del reactor son eficaces para permitir la prevención eficaz de la formación de puntos calientes, aumentar la producción de un gas producto de reacción y prolongar la vida útil de catalizador. Por tanto, los inventores de la presente invención han hallado que el método descrito a continuación proporciona un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que logra los objetos anteriores, para completar de ese modo la presente invención.

Dicho de otro modo, la presente invención se describe a continuación.

55 (1) Un método para la oxidación catalítica en fase de vapor para obtener un gas producto de reacción usando un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción, haciendo circular un medio de calentamiento por el exterior de los tubos de reacción y alimentando un gas materia prima en el interior de los tubos de reacción rellenos con un catalizador, en el que el método comprende las etapas tal como se definen en la reivindicación 1.

60 (2) El método para la oxidación catalítica en fase de vapor según el elemento anterior (1), en el que el medio de calentamiento es para absorber el calor de reacción generado desde los tubos de reacción.

Se definen realizaciones de la invención en las reivindicaciones dependientes.

65 A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con detalle.

La invención implica un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que usa un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción.

5 Dicho de otro modo, se produce un gas producto de reacción en el reactor haciendo circular un medio de calentamiento por el exterior de los tubos de reacción y alimentando un gas materia prima en el interior de los tubos de reacción rellenos con un catalizador.

10 Según la invención, el medio de calentamiento se usa preferiblemente para absorber el calor de reacción generado desde los tubos de reacción. Puede usarse cualquier material para el medio de calentamiento siempre que el material tenga una función de absorber el calor de reacción generado desde los tubos de reacción. Los ejemplos del medio de calentamiento incluyen: medios de calentamiento orgánicos tales como trifenilo parcialmente hidrogenado; y sales fundidas inorgánicas tales como nitrato o nitrito de metal alcalino (sodio, potasio, o similares), denominado nitro.

15 Además, según un método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención, el gas materia prima o el catalizador puede seleccionarse apropiadamente según un tipo deseado del gas producto de reacción.

20 Una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor de la invención es un método ampliamente usado para producir (met)acroleína o ácido (met)acrílico a partir de propano, propileno o isobutileno en presencia de un catalizador de óxido mixto que usa oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular.

25 El método implica generalmente: producir ácido acrílico a través de una oxidación en fase de vapor de propano usando un catalizador de óxido mixto de Mo-V-Te, un catalizador de óxido mixto de Mo-V-Sb, o similares; o producir ácido (met)acrílico oxidando propileno o isobutileno en presencia de un catalizador de óxido mixto de Mo-Bi para producir principalmente (met)acroleína en una reacción anterior y oxidando la (met)acroleína producida en la reacción anterior en presencia de un catalizador de óxido mixto de Mo-V.

30 Los ejemplos de sistemas habituales de métodos comercializados para la oxidación catalítica en fase de vapor incluyen un sistema de una pasada, un sistema de reciclado de propileno sin reaccionar y un sistema de reciclado de gas de chimenea. A continuación en el presente documento, se describirán los sistemas usando propileno como ejemplo.

35 El sistema de una pasada implica: mezclar y alimentar propileno, aire y vapor de agua desde una entrada de gas materia prima de los tubos de reacción respectivos de un reactor multitubular de lecho fijo para una reacción anterior; convertir el gas materia prima principalmente en acroleína y ácido acrílico; alimentar un gas de salida en los tubos de reacción de un reactor multitubular de lecho fijo para una reacción posterior sin separar los productos del gas de salida; y oxidar la acroleína para dar ácido acrílico. En este momento, un método general también implica alimentar aire y vapor de agua requeridos para una reacción en la reacción posterior a la reacción posterior además del gas de salida de la reacción anterior.

45 El sistema de reciclado de propileno sin reaccionar para reciclar una parte del propileno sin reaccionar implica: guiar el gas producto de reacción que contiene ácido acrílico obtenido desde una salida del reactor posterior hasta un dispositivo de recogida de ácido acrílico; recoger el ácido acrílico en una disolución acuosa; y alimentar una parte de gas residual que contiene el propileno sin reaccionar desde el dispositivo de recogida hasta la entrada de gas materia prima de la reacción anterior.

50 El sistema de reciclado de gas de chimenea implica: guiar el gas producto de reacción que contiene ácido acrílico obtenido desde la salida del reactor posterior hasta el dispositivo de recogida de ácido acrílico; recoger el ácido acrílico en una disolución acuosa; combustionar y oxidar catalíticamente todo el gas residual del dispositivo de recogida; convertir el propileno sin reaccionar o similares en el gas residual en principalmente dióxido de carbono y agua; y añadir una parte del gas de chimenea obtenido a la entrada de gas materia prima de la reacción anterior.

55 El catalizador usado en el método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención se usa preferiblemente para el relleno del catalizador para la formación de ácido acrílico en los tubos de reacción del reactor multitubular fijo usado para formar (met)acroleína o ácido (met)acrílico. Los ejemplos específicos del catalizador incluyen los siguientes.

60 Los ejemplos del catalizador usado para una reacción de oxidación catalítica en fase de vapor para formar ácido (met)acrílico o (met)acroleína incluyen un catalizador usado en la reacción anterior para convertir una olefina en un aldehído insaturado o ácido insaturado y un catalizador usado en la reacción posterior para convertir el aldehído insaturado en el ácido insaturado. Estos catalizadores pueden emplearse para cualquiera de las dos reacciones según la invención.

65 La siguiente fórmula (I) representa un ejemplo del catalizador usado para la reacción anterior.



(donde Mo representa el molibdeno; W representa el tungsteno; Bi representa el bismuto; Fe representa el hierro; A representa al menos un tipo de elemento elegido de entre níquel y cobalto; B representa al menos un tipo de elemento seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio y talio; C representa al menos un tipo de elemento seleccionado de metales alcalinotérreos; D representa al menos un tipo de elemento seleccionado del 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 del grupo que consiste en silicio, aluminio, titanio y circonio; O representa el oxígeno; a, b, c, d, e, f, g, h, i y x representan razones atómicas de Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, E y O respectivamente; y si  $a = 12$ ,  $0 \leq b \leq 10$ ,  $0 < c \leq 10$  (preferiblemente  $0,1 \leq c \leq 10$ ),  $0 < d \leq 10$  (preferiblemente  $0,1 \leq d \leq 10$ ),  $2 \leq e \leq 15$ ,  $0 < f \leq 10$  (preferiblemente  $0,001 \leq f \leq 10$ ),  $0 \leq g \leq 10$ ,  $0 \leq h \leq 4$  y  $0 \leq i \leq 30$ ; y x es un valor determinado a partir de estados de oxidación de los elementos respectivos).

La siguiente fórmula (II) representa un ejemplo del catalizador usado para la reacción posterior de la invención.



(donde Mo representa el molibdeno; V representa el vanadio; W representa el tungsteno; Cu representa el cobre; X representa al menos un tipo de elemento seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr y Ba; Y representa al menos un tipo de elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Nb, Sn, Sb, Pb y Bi; O representa el oxígeno; a, b, c, d, e, f y g representan razones atómicas de Mo, V, W, Cu, X, Y y O; 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 estados de oxidación de los elementos respectivos).

Los catalizadores anteriores pueden prepararse, por ejemplo, a través de un método divulgado en el documento JP 63-054942 A.

Los tubos de reacción usados en el método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención se rellenan con el catalizador y, según sea apropiado, una sustancia inerte para la dilución del catalizador (a continuación en el presente documento, puede denominarse "diluyente"). Según la invención, el catalizador usado puede ser un único catalizador o un catalizador diluido con la sustancia inerte.

Además, las especificaciones de relleno del catalizador en los tubos de reacción pueden determinarse de manera exhaustiva en vista de factores respectivos tales como un tipo de catalizador, una cantidad de catalizador, una forma de catalizador (conformación, tamaño), un método de dilución para el catalizador (tipo de diluyente, cantidad de diluyente) y longitudes de zonas de reacción.

La forma (conformación, tamaño) del catalizador usado en el método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención no está limitada particularmente, y tampoco está limitado particularmente un método de moldeo para el catalizador. Puede usarse un catalizador moldeado, moldeado a través de un método de moldeo por extrusión o un método de compresión de comprimidos, por ejemplo. Además, puede usarse un catalizador soportado estructurado como un óxido mixto compuesto por un componente catalítico soportado en un soporte inerte tal como carburo de silicio, alúmina, óxido de circonio y óxido de titanio.

Además, la conformación del catalizador puede ser cualquier conformación tal como esférica, en columna, cilíndrica, en forma de anillo, en forma de estrella y amorfa. El uso de un catalizador de anillo, en particular, es eficaz para impedir la acumulación térmica en porciones de punto caliente.

Además, puede usarse cualquier tipo del diluyente siempre que sea estable en condiciones de una reacción de oxidación de (met)acroleína y (met)acrilato y no sea reactivo con materias primas tales como olefinas y productos tales como aldehídos insaturados y ácidos grasos insaturados. Los ejemplos específicos del diluyente incluyen compuestos usados para soportes de catalizador tales como alúmina, carburo de silicio, sílice, óxido de circonio y óxido de titanio. Además, una forma del diluyente, similar al catalizador, no está limitada y puede ser cualquier conformación tal como esférica, en columna, en forma de anillo, un trozo pequeño, una red y amorfa. La sustancia inerte se usa para ajustar la actividad del catalizador completo en una capa de relleno para impedir una generación anómala de calor durante una reacción exotérmica.

La cantidad de la sustancia inerte se determina de manera adecuada dependiendo de una actividad de catalizador esperada. Además, las especificaciones de relleno del catalizador pueden diferir por capas de zonas de reacción de un tubo de reacción. Por ejemplo, las especificaciones de relleno del catalizador que se rellena en la porción superior de un tubo de reacción pueden diferir de las especificaciones de relleno del catalizador que se rellena en la porción inferior del tubo de reacción. Generalmente, el número de las zonas de reacción se establece preferiblemente de 2 a 3 dentro de un tubo de reacción.

Además, un método preferible implica, por ejemplo: dividir la capa de relleno de los tubos de reacción; disminuir la actividad de catalizador y aumentar la cantidad de la sustancia inerte usada para suprimir la generación de calor

cerca de la entrada de gas materia prima; y potenciar la actividad de catalizador y reducir la cantidad de la sustancia inerte usada para acelerar la reacción cerca de la salida de gas materia prima.

5 Según la invención, el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo se usa generalmente de manera industrial y no está limitado particularmente.

En este caso, los ejemplos específicos del catalizador que puede usarse incluyen preferiblemente el catalizador de óxido mixto de Mo-Bi representado por la fórmula anterior (1) y el catalizador de óxido mixto de Mo-V representado por la fórmula anterior (2).

10 Los tubos de reacción usados en el método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención se rellenan con el catalizador y, según sea apropiado, una sustancia inerte para diluir el catalizador (a continuación en el presente documento, también puede denominarse "diluyente").

15 Las especificaciones de relleno del catalizador para los tubos de reacción pueden determinarse de manera exhaustiva en vista de factores respectivos tales como un tipo de catalizador, una cantidad de catalizador, una forma de catalizador (conformación, tamaño), un método de dilución para el catalizador (tipo de diluyente, cantidad de diluyente) y longitudes de zonas de reacción.

20 Puede usarse un catalizador moldeado o un catalizador soportado sin ninguna limitación particular, y además, un catalizador puede tener cualquier conformación.

A continuación, se describirá un método de predicción para estados de reacción en el interior de los tubos de reacción respectivos en el método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención.

25 Según la invención, los estados de reacción se predicen para impedir la aparición de tubos de reacción en estados de reacción anómalos tales como puntos calientes que se apartan de un estado de reacción normal.

30 Por tanto, se realiza una predicción para los tubos de reacción en estados de reacción anómalos, que difieren del estado de reacción normal o los tubos de reacción que pueden estar en estados de reacción anómalos.

Concretamente, se seleccionan tubos de reacción que no están en un estado uniforme (en un estado de reacción del mismo nivel) con otros tubos de reacción.

35 Concretamente, se conocen preferiblemente las temperaturas máximas en el interior de los tubos de reacción para predecir los estados de reacción.

Medir la temperatura de las capas de catalizador de los tubos de reacción o usar un análisis de simulación por ordenador permite conocer los estados térmicos en el interior de los tubos de reacción.

40 Concretamente, pueden predecirse los estados de reacción diferentes de los estados de reacción de otros tubos de reacción: cuando la temperatura de un tubo de reacción se considera más alta que la de otros tubos de reacción a partir de resultados de mediciones de temperatura de las capas de catalizador de los tubos de reacción; y cuando la temperatura en el interior de un tubo de reacción se considera más alta que la del interior de otros tubos de reacción a partir de resultados de análisis de simulación por ordenador.

45 Cuando se conocen los estados térmicos en el interior de los tubos de reacción a través del análisis de simulación usando un ordenador, un análisis de fluidos del medio de calentamiento permite conocer los estados térmicos. Preferiblemente, el análisis de fluidos del medio de calentamiento se combina con un análisis del calor de reacción en el interior de los tubos de reacción.

50 El análisis de fluidos del medio de calentamiento incluye: determinar una configuración de deflectores o tubos de reacción, una estructura de un reactor tal como un orificio de alimentación de medio de calentamiento, y elementos relacionados con el medio de calentamiento tales como propiedades físicas del medio de calentamiento o una velocidad de flujo del medio de calentamiento; y llevar a cabo la simulación. Concretamente, puede computarse un coeficiente de transferencia de calor o una distribución de temperatura calculando la dirección de flujo del medio de calentamiento, la velocidad de flujo del medio de calentamiento, o similares usando una ecuación de conservación de la cantidad de movimiento, una ecuación de conservación de la masa, una ecuación de conservación de la entalpía, o similares. Según la segunda invención, puede usarse CFX (Reino Unido, CFX Ltd.) para el análisis como software de análisis de fluidos.

55 Además, el análisis del calor de reacción en el interior de los tubos de reacción incluye: determinar elementos relacionados con los tubos de reacción tales como estructuras de los tubos de reacción, propiedades físicas de gas de alimentación y el catalizador, una ecuación de velocidad, o similares; y llevar a cabo la simulación. Concretamente, puede determinarse un nivel de reacción en zonas minúsculas respectivas en el interior de los tubos de reacción usando una ecuación de conservación de la cantidad de movimiento, una ecuación de conservación de

65

la masa, una ecuación de conservación de la entalpía, una ecuación de velocidad, o similares. Según la segunda invención, puede usarse g-PROMS (Reino Unido, AEA Technology plc) para el análisis como software de análisis.

5 Tal como se describió anteriormente, incorporar adicionalmente el análisis del calor de reacción en el interior de los tubos de reacción teniendo en cuenta porciones de eliminación de calor deficiente usando el análisis de fluidos del medio de calentamiento permite la predicción de los estados de reacción en el interior de los tubos de reacción respectivos en todos los lugares en el interior del reactor.

10 Los inventores de la presente invención han confirmado como resultado del análisis de simulación usando un ordenador en un método para la oxidación catalítica en fase de vapor usando un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo de tipo de doble segmento mostrado a continuación en la figura 2 o un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo de tipo de anillo y disco mostrado a continuación en la figura 3 que: la eliminación de calor de un flujo a lo largo de los tubos de reacción (flujo vertical) es peor que la del flujo perpendicular a los tubos de reacción (flujo horizontal); y la eliminación de calor del flujo vertical en la porción central del reactor es mucho peor que la del flujo vertical de la porción periférica exterior del reactor.

15 Además, se confirmó que un aumento de la velocidad de flujo del medio de calentamiento en los reactores del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo mejora el efecto de eliminación de calor según la velocidad de flujo del medio de calentamiento de un flujo horizontal. Sin embargo, el aumento de la velocidad de flujo del medio de calentamiento no mejoró el efecto de eliminación de calor en una porción del medio de calentamiento de un flujo vertical, particularmente en una porción del medio de calentamiento de un flujo vertical en la porción central del reactor a pesar del aumento.

20 Además, se confirmó la existencia de una porción de eliminación de calor deficiente en una porción de permanencia del medio de calentamiento en la porción periférica exterior del reactor según un método para la oxidación catalítica en fase de vapor usando un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo de tipo de deflector múltiple de la figura 4.

25 Por tanto, se tienen en cuenta suficientemente de manera preferible las porciones de eliminación de calor deficiente para predecir cuidadosamente los estados de reacción de los tubos de reacción en esas porciones.

Después, según la invención, las especificaciones de relleno del catalizador en los tubos de reacción respectivos se cambian según los resultados de predicción basándose en los resultados de predicción anteriores.

35 Dicho de otro modo, las especificaciones de relleno del catalizador se cambian de modo que los tubos de reacción que se considera que tienen diferentes estados de reacción con respecto a los otros tubos de reacción descritos anteriormente se llevan a los mismos estados de reacción que en los otros tubos de reacción. Es decir, las especificaciones de relleno del catalizador se cambian de modo que se reduce la no uniformidad de los estados de reacción entre los tubos de reacción.

40 Por ejemplo, las especificaciones de relleno del catalizador se cambian para un tubo de reacción que se considera que tiene una temperatura que se aparta de un intervalo de temperatura de capa de catalizador dado, descubierto a partir de la medición de temperatura de las capas de catalizador en los tubos de reacción. Las especificaciones de relleno se cambian de modo que el tubo de reacción tiene una temperatura de capa de catalizador del mismo nivel que las de los otros tubos de reacción.

45 Alternativamente, como resultado del análisis de simulación usando un ordenador, las especificaciones de relleno del catalizador se cambian para un tubo de reacción en una porción de un estado de circulación deficiente del medio de calentamiento, que es un tubo de reacción que se considera que tiene una temperatura que se aparta de un intervalo de temperatura dado debido a una eliminación de calor ineficaz del calor de reacción generado en el tubo de reacción. Las especificaciones de relleno se cambian de modo que el tubo de reacción tenga una temperatura del mismo nivel que la temperatura supuesta en el interior de otros tubos de reacción.

50 Se describe a continuación un criterio aproximado para el cambio de las especificaciones de relleno. Se determinan las temperaturas máximas de las capas de catalizador de los tubos de reacción respectivos a través de la simulación. A continuación, se determina un valor promedio de las temperaturas máximas que representa un reactor completo basándose en los resultados de las temperaturas máximas respectivas. Después, se comparan el valor promedio de las temperaturas máximas y las temperaturas máximas de los tubos de reacción respectivos. Las especificaciones de relleno se cambian para los tubos de reacción que tienen una diferencia de temperatura de 15°C o más, preferiblemente 10°C o más, con la temperatura máxima promedio. En este caso, las temperaturas máximas de las capas de catalizador se refieren a temperaturas de porciones que tienen las temperaturas más altas cuando el catalizador se rellena en los tubos de reacción en capas individuales. Las temperaturas máximas de las capas de catalizador se refieren a temperaturas de porciones que tienen las temperaturas más altas en zonas de reacción respectivas cuando el catalizador se rellena en varias zonas de reacción. Además, la temperatura máxima promedio se calcula como un valor promedio de las temperaturas máximas de los tubos de reacción ignorando las temperaturas de porciones de eliminación de calor notablemente deficiente.

Según la invención, pueden cambiarse las especificaciones de relleno del catalizador teniendo en cuenta los factores respectivos que incluyen un tipo de catalizador, una cantidad de catalizador, una forma de catalizador (conformación, tamaño), un método de dilución para el catalizador (tipo de diluyente, cantidad de diluyente) y longitudes de zonas de reacción. De estos, las especificaciones de relleno pueden cambiarse preferiblemente cambiando las cantidades del catalizador y el diluyente para ajustar la razón de mezcla del catalizador y el diluyente.

Según la invención, las especificaciones de relleno se cambian para reducir las temperaturas en el interior de las capas de catalizador en los tubos de reacción, es decir, con la finalidad de suprimir la reacción.

Obsérvese que, según el método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención, alimentar una gran cantidad de las materias primas para aumentar la productividad puede dar como resultado lugares de eliminación de calor más lenta que el aumento del calor de reacción incluso en lugares en los que se equilibraron la generación de calor y la eliminación de calor. En tal caso, se cambian las especificaciones de relleno del catalizador en los tubos de reacción. Además, es eficaz detener la alimentación del gas materia prima a los tubos de reacción de porciones de eliminación de calor extremadamente deficiente mediante un taponado o similares para impedir el flujo del gas.

Un método de relleno de catalizador que puede usarse en la presente invención es un método de relleno de catalizador que implica el relleno del catalizador al tiempo que se elimina el catalizador pulverizado o degradado o similares usando un embudo que tiene una red en al menos una parte del mismo.

Una malla de red de el embudo es más pequeña que el diámetro exterior del catalizador o similares para separar y eliminar el catalizador o similares pulverizado o degradado mediante vibración o impacto durante la transferencia, el transporte y la manipulación del catalizador.

La forma, el material y el tamaño del embudo no están limitados particularmente siempre que una parte del embudo consista en una red y el embudo tenga una estructura que no permita que el catalizador pulverizado o degradado entre desde la porción de red en los tubos de reacción.

La porción inclinada del embudo puede estar dotada de una red de alambre, un metal perforado, o similares para proporcionar un embudo que consiste en una red en al menos una parte del mismo.

La figura 6(a) muestra una forma preferible del embudo, y la porción inclinada de un embudo 21 está dotada de una malla 22 de red. El ángulo de inclinación es preferiblemente de 10 a 75°, más preferiblemente de 30 a 50°. Si el ángulo de inclinación es de 10° o menos, el catalizador o similares puede permanecer de manera no deseable en el embudo o en una porción de red de alambre. Si el ángulo de inclinación es de 75° o más, la separación del catalizador pulverizado o degradado o similares puede pasar a ser incompleta de manera no deseable debido a la inclinación excesiva.

La porción de malla se proporciona preferiblemente para posicionarse en el exterior del diámetro de los tubos de reacción, o una bolsa 23 de recuperación (o un recipiente de recuperación) se proporciona para cubrir la porción 22 de malla para impedir que el catalizador pulverizado o degradado o similares entre en los tubos de reacción del reactor multitubular de lecho fijo.

Además, las figuras 6(b) y (c) son respectivamente vistas en planta observadas desde una dirección A y una dirección B de la figura 6(a), que muestran un ejemplo de un tamaño de embudo en unidades de mm.

Los ejemplos del material de embudo incluyen hojalata, acero inoxidable y plástico. El tamaño de embudo se selecciona de manera adecuada dependiendo del tamaño de los tubos de reacción del reactor multitubular de lecho fijo.

El embudo puede tener una forma general compuesta por una porción cónica y una porción de tubería recta. Sin embargo, el embudo usado es preferiblemente medio embudo que tiene un lado perpendicular y un lado parcialmente cónico, y el diámetro de la porción de tubería recta es menor que el diámetro interior de los tubos de reacción al menos en una porción en la que el embudo se inserta en los tubos de reacción. Además, el embudo está dotado preferiblemente de una red de alambre en el lado inclinado del cono parcial y de un depósito de polvo para recibir polvos finos que pasan a través de la red.

El embudo tiene preferiblemente un tamaño de una longitud suficiente para separar o eliminar el catalizador pulverizado o degradado o similares usando la red de alambre proporcionada en el lado inclinado del cono parcial dentro de un intervalo que no afecta a la trabajabilidad.

El método de relleno de catalizador implica más preferiblemente purgar los tubos de reacción con aire seco o similares para eliminar el producto pulverizado del catalizador generado en el interior de los tubos de reacción. Los tubos de reacción se rellenan con el catalizador al tiempo que se elimina el catalizador pulverizado o degradado usando un embudo con una red en al menos una parte del mismo.

Una sustancia de cadena que se interpone en el interior de los tubos de reacción puede usarse en la invención y no está limitada particularmente siempre y cuando la sustancia tenga un grosor o sea un material que reduzca la velocidad de caída del catalizador y no altere sustancialmente la caída del catalizador. Los ejemplos específicos de la sustancia de cadena incluyen cadenas de acero inoxidable, plástico o similares y pueden ser una sustancia que no se dañe o se rompa a causa del contacto con el catalizador que cae. El grosor de la sustancia de cadena puede seleccionarse de manera adecuada a partir del número de las sustancias de cadena usadas y el tamaño de los tubos de reacción.

La figura 8 muestra un ejemplo de la sustancia de cadena que tiene un diámetro exterior de anillo de 6 mm x 9 mm que puede usarse en la presente invención. Una sustancia de cadena preferible incluye cadenas compuestas por una pieza de anillo ovalada que tiene un diámetro de alambre de anillo de 1 a 1,5 mm y un diámetro exterior de anillo de 5 a 15 mm. Un diámetro de alambre de menos de 1 mm, que carece de resistencia, puede dar como resultado la rotura de la cadena durante el uso. Por otro lado, un diámetro de alambre de más de 1,5 mm da como resultado fácilmente que se enrolle la cadena para formar un "agrupamiento". El diámetro exterior de anillo está preferiblemente dentro del intervalo anterior para una fácil manipulación. Si existe una junta en la pieza de anillo, la junta está soldada preferiblemente.

El número de las sustancias de cadena usadas para interponerse en el interior de los tubos de reacción es de al menos una. Cuanto mayor sea el número, mayor será el efecto para suprimir la pulverización o la degradación del catalizador durante el relleno de catalizador. Sin embargo, un número en exceso puede dificultar la caída del catalizador, y por tanto, el número puede seleccionarse de manera adecuada a partir del grosor de la sustancia de cadena, el tamaño de los tubos de reacción, o similares.

La longitud de una sustancia de cadena puede proporcionarse de modo que el extremo inferior de la sustancia de cadena se posiciona de 1 a 100 cm, preferiblemente de 1 a 50 cm, y más preferiblemente de 5 a 20 cm por encima del extremo superior de una capa de catalizador que se rellena en los tubos de reacción.

Las especificaciones de relleno del catalizador no están limitadas particularmente. Sin embargo, es preferible un relleno multicapa para cambiar la actividad del catalizador que se rellena en el interior de los tubos de reacción para aumentar la eficiencia de reacción de una reacción objetivo usando los tubos de reacción rellenos con el catalizador.

El relleno multicapa proporciona varias capas de catalizador dividiendo las capas de relleno de los tubos de reacción para cambiar la actividad del catalizador que se rellena en el interior de los tubos de reacción. En tal caso, el catalizador se rellena preferiblemente en el interior de los tubos de reacción preparando una sustancia de cadena con una longitud ajustada para cada una de las capas de catalizador y cambiando a una sustancia de cadena adecuada cuando se rellena la capa de catalizador objetivo.

Un medio de interposición para la sustancia de cadena en el interior de los tubos de reacción incluye un método de suspensión de la sustancia de cadena en un embudo de relleno proporcionado en la porción superior de los tubos de reacción. Un ejemplo específico del método, tal como se muestra en las figuras 7(a) a (c), implica: soldar en una cruz una pieza 32 lineal de acero inoxidable a un anillo 31 de acero inoxidable (SUS304, por ejemplo) que tiene un diámetro mayor que el de un tubo de reacción de modo que la sustancia de cadena no cae en el interior del tubo de reacción; y fijar una cadena 33 a la porción de cruz usando un alambre de acero inoxidable.

Dicho de otro modo, la presente invención, como modo más preferible, proporciona un método que incluye rellenar el catalizador permitiendo que el catalizador caiga interponiendo la sustancia de cadena en el interior de los tubos de reacción de modo que el extremo inferior de la sustancia de cadena se posiciona por encima del extremo superior de la capa de catalizador cuando se rellena el catalizador en los tubos de reacción.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de un modo de un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de un modo de un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en la presente invención.

La figura 3 es un diagrama de un modo de un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en la presente invención.

La figura 4 es un diagrama de un modo de un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en la presente invención.

La figura 5 es un diagrama para explicar el ejemplo 6 de la presente invención.

La figura 6(a) es una vista en perspectiva que muestra un modo de realización de un embudo usado en un método de relleno de catalizador.

La figura 6(b) es una vista en planta de (a) observada desde una dirección A.

La figura 6(c) es una vista en planta de (a) observada desde una dirección B.

La figura 7(a) es una vista en perspectiva que muestra un modo de realización de una sustancia de cadena usada en un método de relleno de catalizador.

La figura 7(b) es una vista en planta de (a) observada desde una dirección A.

La figura 7(c) es una vista en planta de (a) observada desde una dirección B.

La figura 8 es una vista ampliada que muestra un modo de realización de una sustancia de cadena usada en un método de relleno de catalizador.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá adicionalmente con detalle a modo de de ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no está limitada por los ejemplos siempre que no se aparten del alcance de la invención.

<Condiciones convencionales>

- Tubos de reacción de un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo

Un dispositivo piloto de un reactor de lecho fijo consiste en un tubo de reacción que tiene un diámetro interior de 27 mm y una longitud de 5 m y está dotado de una camisa para un medio de calentamiento. El dispositivo piloto puede controlar de manera uniforme la temperatura usando nitrógeno como el medio de calentamiento.

- Catalizador de reacción anterior (catalizador de oxidación catalítica en fase de vapor de propileno)

Se preparó un catalizador de la siguiente composición (razón atómica) mediante un método divulgado en el documento JP 63-054942 A como el catalizador de oxidación catalítica en fase de vapor de propileno.

Mo:Bi:Co:Fe:Na:B:K:Si:O =

12:1:0,6:7:0,1:0,2:0,1:18:X

Donde X es un valor determinado a partir de estados de oxidación de elementos de metal respectivos.

El tubo de reacción se relleno con 0,86 l del catalizador, 0,43 l de una mezcla que contenía el 70% del catalizador y el 30% de bolas de alúmina en una razón de volumen en el mismo, y 0,43 l de una mezcla que contenía el 50% del catalizador y el 50% de las bolas de alúmina en una razón de volumen adicionalmente en el mismo.

- Condiciones de reacción anterior

Un gas materia prima que tenía una composición del 9,5% en moles de propileno, el 71,9% en moles de aire y el 18,6% en moles de vapor de agua se alimentó al tubo de reacción del reactor multitubular de lecho fijo del dispositivo piloto o un equipo real a una velocidad de flujo de 1,032 NI/h.

- Presión de reacción

La presión de salida de un reactor posterior se ajustó a 50 kPaG (presión manométrica).

#### Ejemplo 1 (referencia)

La pérdida de presión del tubo de reacción cuando se alimentó aire del mismo volumen (1,032 NI/h) que el volumen de gas alimentado en las condiciones de reacción convencionales fue de 7,1 kPa después de rellenar el catalizador anterior en el tubo de reacción del dispositivo piloto en condiciones convencionales.

Además, el rendimiento de reacción del tubo de reacción a una temperatura de reacción de 323°C dio como resultado una conversión de propileno del 98,0% y una producción total de ácido acrílico y acroleína del 92,1%. (En este caso, la temperatura de reacción también puede denominarse "temperatura de medio de calentamiento" porque la temperatura de reacción puede determinarse a partir de la temperatura del medio de calentamiento que circula por

el exterior del tubo de reacción para absorber el calor de reacción generado desde el tubo de reacción).

Ejemplo comparativo 1

5 El catalizador se rellenó siguiendo el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió el tiempo de relleno de catalizador. Como resultado, la pérdida de presión del tubo de reacción después del relleno de catalizador fue de 5,6 kPa, y el volumen de aire aumentado para alcanzar la misma pérdida de presión de 7,1 kPa que en el ejemplo 1 fue de 1.200 NI/h.

10 La reacción se llevó a cabo a una temperatura de medio de calentamiento de 323°C siguiendo el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque el volumen de gas alimentado al tubo de reacción anterior se cambió a 1.200 NI/h. La conversión de propileno fue del 96,7% y la producción total del ácido acrílico y la acroleína fue del 90,1%, dando como resultado una conversión muy baja en comparación con el ejemplo 1.

15 Ejemplo comparativo 2

El catalizador se rellenó siguiendo el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió el tiempo de relleno de catalizador. Como resultado, la pérdida de presión del tubo de reacción después del relleno de catalizador fue de 8,4 kPa, y el volumen de aire disminuido para alcanzar la misma pérdida de presión de 7,1 kPa que en el ejemplo 1 fue de 920 NI/h.

20 La reacción se llevó a cabo a una temperatura de medio de calentamiento de 323°C siguiendo el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque el volumen de gas alimentado al tubo de reacción anterior se cambió a 920 NI/h. La conversión de propileno fue del 98,8% y la producción total del ácido acrílico y la acroleína fue del 91,6%, dando como resultado una reacción de oxidación excesiva.

Ejemplo 2 (referencia)

30 Se rellenaron bolas de alúmina como sustancia inerte en el tubo de reacción del ejemplo comparativo 1, de modo que la pérdida de presión del tubo de reacción fue de 7,1 kPa, la misma que en el ejemplo 1, cuando se alimentó aire del mismo volumen (1.032 NI/h) que el volumen de gas alimentado en las condiciones de reacción convencionales. El volumen de gas alimentado al reactor anterior fue de 1.302 NI/h, y la reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 a una temperatura de medio de calentamiento de 323°C. Como resultado, la conversión de propileno fue del 97,9% y la producción total del ácido acrílico y la acroleína fue del 92,0%, sustancialmente el mismo resultado que en el ejemplo 1.

La tabla 1 muestra de manera colectiva los resultados de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Tabla 1

	Pérdida de presión después del relleno de catalizador (kPa)	Con o sin corrección de la especificación de relleno de catalizador para ajustar la pérdida de presión	Temperatura de reacción (°C)	Conversión de propileno (%)	Producción total de acroleína y ácido acrílico (%)
Ejemplo 1	7,1	Sin corrección	323	98,0	92,1
Ejemplo comparativo 1	5,6	Sin corrección	323	96,7	90,1
Ejemplo comparativo 2	8,4	Sin corrección	323	98,8	91,6
Ejemplo 2	5,6	Con corrección	323	97,9	92,0

Ejemplos 3 a 5 (referencias) y ejemplos comparativos 3 y 4

45 Se determinaron los efectos de la pérdida de presión en el catalizador a lo largo del tiempo después del relleno de catalizador usando el equipo real.

El equipo real fue un reactor de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que tenía 15.000 tubos de reacción. Las condiciones de reacción fueron básicamente las mismas que en el ejemplo 1, y un volumen promedio del gas alimentado por tubo de reacción fue de 1.250 NI/h.

50 Se prepararon 8 tubos de reacción rellenos con un catalizador en diferentes estados de relleno cambiando el tiempo de relleno de catalizador y el método de relleno de catalizador, para los ejemplos 3 a 5 y los ejemplos comparativos 3 y 4, respectivamente.

5 La tabla 2 muestra la pérdida de presión de los tubos de reacción después del relleno de catalizador y la pérdida de presión 1 año después del inicio del funcionamiento. Además, se midieron las pérdidas de presión de los 150 tubos de reacción del reactor. Los resultados mostraron que la pérdida de presión promedio fue de 8,5 kPa, el mismo valor que la pérdida de presión del tubo de reacción en el ejemplo 3.

10 La tabla 2 también muestra la pérdida de presión de los tubos de reacción después del relleno de catalizador y la pérdida de presión 1 año después del inicio del funcionamiento en los ejemplos 4 y 5 y los ejemplos comparativos 3 y 4.

15 El volumen de gas que fluía a través de los tubos de reacción que tuvieron una pérdida de presión mayor que la pérdida de presión promedio fue menor que el volumen del gas que fluía en los tubos de reacción que tuvieron la pérdida de presión promedio. Como resultado, se produjo una reacción excesiva, no sólo provocando el deterioro del catalizador, sino también pasando a ser una causa de coquización. En el ejemplo comparativo 3 y el ejemplo comparativo 4, porciones de salida de los tubos de reacción eran negras, provocando coquización, y estaban completamente bloqueadas. Dicho de otro modo, los tubos de reacción estaban provocando una reducción de la producción al principio de la coquización y estaban completamente obstruidos finalmente, para dar como resultado que los tubos de reacción no estaban usándose con eficacia para la reacción de oxidación.

20 Tabla 2

	Pérdida de presión después del relleno de catalizador (kPa)	Con o sin corrección de la especificación de relleno de catalizador para ajustar la pérdida de presión	Diferencia con pérdida de presión promedio (%)	Pérdida de presión 1 año después del inicio del funcionamiento
Ejemplo 3	8,5	Sin corrección	0	8,6
Ejemplo 4	9,4	Sin corrección	+10	9,8
Ejemplo 5	10,2	Sin corrección	+20	11,2
Ejemplo comparativo 3	11,1	Sin corrección	+30	No medible
Ejemplo comparativo 4	10,6	Sin corrección	+24	No medible

25 La figura 1 muestra un primer modo de realización del reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo usado en un método para la oxidación catalítica en fase de vapor de la invención.

30 La figura 1 muestra: un reactor 1; un orificio de introducción de gas materia prima (para un caso de flujo descendente) o un orificio de descarga de gas producto de reacción (para un caso de flujo ascendente), 2; un orificio de descarga de gas producto de reacción (para un caso de flujo descendente) o un orificio de introducción de gas materia prima (para un caso de flujo ascendente), 3; un tubo 4 de reacción (catalizador de relleno en su interior); una placa 5 de tubo superior; una placa 6 de tubo inferior; deflectores 7, 8 y 9; una boquilla 10 de salida de medio de calentamiento; una boquilla 11 de entrada de medio de calentamiento; una conducción de entrada de medio de calentamiento para el ajuste 13 de la temperatura de reacción; y una conducción 14 de rebose de medio de calentamiento.

35 Obsérvese que el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo en la figura 1 tiene una estructura que hace pasar el medio de calentamiento en un sentido de flujo ascendente, pero el medio de calentamiento también puede hacerse pasar evidentemente en un sentido descendente según la presente invención.

40 El gas materia prima se mezcla con aire y/o un gas diluyente, un gas de reciclado, o similares, introducidos desde el orificio (2 ó 3) de introducción de gas materia prima hasta el reactor (1), y alimentados al tubo (4) de reacción en el que se rellena el catalizador. El gas producto de reacción producido mediante oxidación a través de una reacción de oxidación catalítica en el interior del tubo de reacción o un gas sin reaccionar se descarga desde el orificio (3 ó 2) de descarga de gas producto de reacción.

45 El medio de calentamiento se introduce desde la boquilla (11) de entrada de medio de calentamiento hasta una carcasa de reactor mediante una bomba (12), se hace pasar a través del interior de la carcasa de reactor al tiempo que se elimina el calor de reacción generado en el interior del tubo de reacción, se descarga desde la boquilla (10) de salida de medio de calentamiento y se hace circular mediante la bomba. La temperatura del medio de calentamiento se controla introduciendo un medio de enfriamiento desde una boquilla (13) de medio de enfriamiento, y el medio introducido desde la boquilla (13) se descarga desde la conducción (14) de rebose de medio de calentamiento.

50 La estructura de los deflectores del reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo según la

presente invención no está limitada particularmente. Puede usarse cualquier tipo del reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo incluyendo un tipo de deflector de doble segmento tal como se muestra en la figura 2, un tipo de deflector de anillo y disco tal como se muestra en la figura 3 y un tipo de deflector múltiple tal como se muestra en la figura 4, por ejemplo. En las figuras 2 a 4, se describen las formas de los deflectores y el flujo del medio de calentamiento.

#### Ejemplo de referencia 1

El siguiente experimento indica que el tubo de reacción ubicado en una porción de eliminación de calor deficiente puede situarse en las mismas condiciones de reacción que otros tubos de reacción cambiando las especificaciones de relleno del catalizador.

Se usó el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que consistía en un tubo de reacción de acero inoxidable que tenía un diámetro interior de 27 mm y una longitud de 5 m. Como medio de calentamiento se usó trifenílo parcialmente hidrogenado, que es un medio de calentamiento orgánico. El reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo es de un tipo capaz de hacer circular el medio de calentamiento mediante una bomba externa y controlar el volumen del medio de calentamiento que circula.

El tubo de reacción se relleno con una mezcla que contenía el 80% de un catalizador de Mo-V-Sb preparado siguiendo un procedimiento convencional y el 20% de bolas de alúmina en una razón de volumen hasta una altura de 1,8 m y una mezcla que contenía el 50% del catalizador y el 50% de las bolas de alúmina en una razón de volumen hasta una altura de 1,0 m en el mismo.

Se alimentó un gas mixto que consistía en el 6% en moles de acroleína, el 7% en moles de oxígeno, el 16% en moles de vapor de agua, nitrógeno, o similares al reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo en una condición de un tiempo de contacto de 2 segundos a una temperatura de medio de calentamiento de 265°C circulando el medio de calentamiento a 2,5 m<sup>3</sup>/h.

La conversión de acroleína, la producción de ácido acrílico y la temperatura máxima de la capa de catalizador en este momento fueron respectivamente del 99%, el 97% y 295°C.

En este caso, la conversión de acroleína y la producción de ácido acrílico se determinaron respectivamente de la siguiente manera.

Conversión de acroleína (% en moles) = {(moles de acroleína que se han hecho reaccionar)/(moles de acroleína alimentados)} x 100

Producción de ácido acrílico (% en moles) = {(moles de ácido acrílico producidos)/(moles de acroleína alimentados)} x 100

Además, la temperatura máxima de la capa de catalizador se determinó insertando un termopar multipunto (20 puntos) en el tubo de reacción y midiendo las temperaturas de los respectivos puntos de medición.

A continuación, se llevó a cabo un experimento siguiendo el mismo método que se describió excepto porque el volumen del medio de calentamiento que circulaba se cambió a 0,5 m<sup>3</sup>/h. Como resultado, la conversión de acroleína, la producción de ácido acrílico y la temperatura máxima de la capa de catalizador fueron respectivamente del 99,7%, el 95,5% y 313°C.

A continuación, se llevó a cabo un experimento siguiendo el mismo método que se describió anteriormente permaneciendo el volumen del medio de calentamiento que circulaba a 0,5 m<sup>3</sup>/h excepto porque se cambiaron las especificaciones de relleno del catalizador en el tubo de reacción. En este caso, se relleno el catalizador de Mo-V-Sb hasta una altura de 1,3 m, y se relleno una mezcla que contenía el 40% del catalizador y el 60% de las bolas de alúmina en una razón de volumen en el mismo hasta una altura de 1,5 m. Como resultado, la conversión de acroleína, la producción de ácido acrílico y la temperatura máxima de la capa de catalizador fueron respectivamente del 99,1%, el 97% y 296°C. Los resultados fueron similares a los resultados del experimento inicial haciendo circular el medio de calentamiento a 2,5 m<sup>3</sup>/h.

Los resultados anteriores confirmaron que una conversión, una producción y una temperatura máxima similares a las obtenidas en estados de circulación satisfactorios del medio de calentamiento (volumen del medio de calentamiento que se hacía circular a 2,5 m<sup>3</sup>/h) pueden conseguirse cambiando las especificaciones de relleno de catalizador en los casos de estados de circulación deficientes del medio de calentamiento (volumen del medio de calentamiento que se hacía circular a 0,5 m<sup>3</sup>/h tal como se describió anteriormente).

#### Ejemplo 6

Los termopares multipunto se proporcionaron para medir las temperaturas de capa de catalizador de los tubos de

reacción en las posiciones (A a H) mostradas en la figura 5 usando el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo que consistía en 20.000 tubos de reacción de acero inoxidable que tenían un diámetro interior de 27 mm y una longitud de 3 m. Se dotó a la carcasa de reactor de deflectores de tipo de doble segmento para cambiar una trayectoria de flujo del medio de calentamiento. Se usó el trifenilo parcialmente hidrogenado como el medio de calentamiento.

Todos los tubos de reacción se rellenaron con una mezcla que contenía el 80% del catalizador de Mo-V-Sb, que es el mismo catalizador que en el ejemplo 1, y el 20% de bolas de alúmina en una razón de volumen hasta una altura de 1,8 m y una mezcla que contenía el 50% del catalizador y el 50% de las bolas de alúmina en una razón de volumen hasta una altura de 1,0 m en el mismo. Las bolas de alúmina se rellenaron adicionalmente en el mismo hasta las porciones superiores de los tubos de reacción.

Se alimentó un gas mixto que consistía en el 6% en moles de acroleína, el 7% en moles de oxígeno, el 16% en moles de vapor de agua y el resto compuesto en su mayor parte por nitrógeno y una cantidad minúscula de ácido acrílico, ácido acético, dióxido de carbono, monóxido de carbono, o similares al reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo en una condición de un tiempo de contacto de 2,5 segundos. La temperatura del medio de calentamiento en este momento fue de 260°C.

La tabla 3 muestra las temperaturas máximas de la capa de catalizador en el interior de los tubos de reacción respectivos posicionados en A a H.

Tabla 3

Posición de tubo de reacción	Temperatura máxima de capa de catalizador (°C)	Diferencia con la temperatura máxima promedio (°C)
A	290	-
B	291	-
C	290	-
D	291	-
E	291	-
F	308	17
G	310	19
H	315	24

La temperatura máxima promedio es de 291°C, un valor promedio de A a E.

A partir de los resultados de la tabla 3, la temperatura máxima promedio en este caso se definió como 291°C.

La conversión de acroleína y la producción de ácido acrílico en este momento fueron respectivamente del 99,2% y el 95,3%.

A continuación, se compararon las temperaturas máximas de capa de catalizador de los tubos de reacción respectivos en el interior del reactor y la temperatura máxima promedio. Los tubos de reacción que tuvieron una diferencia de temperatura de más de 10°C (los tubos de reacción posicionados en F, G, y H) estaban taponados o las especificaciones de relleno del catalizador se cambiaron por eso.

El área 1 descrita en la figura 5 era una porción de la eliminación de calor más deficiente. Por tanto, las partes superiores y las partes inferiores de los tubos de reacción posicionados en el área A incluyendo H estaban taponados de modo que no fluía un gas reactivo.

Las especificaciones de relleno de los tubos de reacción posicionados en el área 2 incluyendo F y G descritos en la figura 5 se cambiaron de la siguiente manera. Se rellenó una mezcla que contenía el 90% del catalizador y el 10% de las bolas de alúmina en una razón de volumen hasta una altura de 1,3 m, y se rellenó una mezcla que contenía el 40% del catalizador y el 60% de las bolas de alúmina en una razón de volumen en el mismo hasta una altura de 1,0 m. Las bolas de alúmina se rellenaron adicionalmente en el mismo hasta las porciones superiores de los tubos de reacción.

Los tubos de reacción posicionados en el área 3 incluyendo A, B, C, D y E descritos en la figura 5 tuvieron las temperaturas máximas de capa de catalizador comparables a la temperatura máxima promedio. Por tanto, las especificaciones de relleno no se cambiaron.

El gas materia prima se alimentó a los tubos de reacción de las especificaciones anteriores en las condiciones similares tal como se describió anteriormente. Es decir, se alimentó un gas mixto que consistía en el 6% en moles de acroleína, el 7% en moles de oxígeno, el 16% en moles de vapor de agua, el resto compuesto en su mayor parte por nitrógeno y una cantidad minúscula de ácido acrílico, ácido acético, dióxido de carbono, monóxido de carbono, o

similares al reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo en una condición de un tiempo de contacto de 2,5 segundos. La temperatura del medio de calentamiento en este momento fue de 262°C.

5 La tabla 4 muestra las temperaturas máximas de la capa de catalizador en el interior de los tubos de reacción respectivos posicionados en A a H.

Tabla 4

Posición de tubo de reacción	Temperatura máxima de capa de catalizador (°C)	Diferencia con la temperatura máxima promedio (°C)
A	291	-
B	292	-
C	290	-
D	291	-
E	292	-
F	293	2
G	292	1
H	-	-

10 La temperatura máxima promedio es de 291°C, un valor promedio de A a E.

A partir de los resultados de la tabla 4, la temperatura máxima promedio en este caso se definió como 291°C. Los resultados confirmaron que los tubos de reacción respectivos tuvieron las temperaturas máximas de capa de catalizador comparables a la temperatura máxima promedio.

15 La conversión de acroleína y la producción de ácido acrílico en este momento fueron respectivamente del 99,1% y el 96,8%.

20 Tal como se describió anteriormente, las especificaciones de relleno de las capas de catalizador en los tubos de reacción se cambiaron para que estuvieran en estados de reacción similares en el mismo reactor. Como resultado, la no uniformidad de los estados de reacción se redujo entre los tubos de reacción respectivos, y los estados de reacción de los tubos de reacción respectivos en el interior del reactor pudieron hacerse uniformes.

25 A partir de lo anterior, pudo proporcionarse un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que presenta resultados satisfactorios tales como impedir con eficacia la formación de puntos calientes, que tiene una alta producción del gas producto de reacción, y que tiene una vida útil de catalizador larga.

30 El catalizador para relleno usado en los siguientes ejemplos 7 a 9 fue un catalizador de Mo-Bi moldeado en cilindros que tenían un diámetro exterior de 6 mm, un diámetro interior de 2 mm y una altura de 6 mm a través de compresión de comprimidos. Se usaron como sustancia inerte bolas de mullita esféricas que tenían un diámetro exterior de 6 mm para la dilución (diluyente).

La pulverización y la degradación se definen de la siguiente manera:

35 1) razón de polvo: una razón de polvo que se ha hecho pasar a través de un filtro de 10 de malla con respecto al catalizador normal total; y

2) razón de craqueo: una razón de catalizador craqueado con respecto al catalizador normal total.

#### 40 Ejemplo 7 (referencia)

45 El catalizador se relleno en el tubo de reacción del reactor multitubular de lecho fijo usando un embudo de relleno con una red de alambre mostrado en la figura 6. El embudo de relleno tenía una malla de red de 3 mm y un ángulo de inclinación de la porción de red de alambre de 35°. Se colocó un cubo de polietileno en la porción inferior del embudo de relleno. Se permitió que cayeran 580 g del catalizador de Mo-Bi, como único catalizador, desde el extremo del embudo de relleno en 60 segundos. La razón de polvo y la razón de craqueo del catalizador separado por debajo de la red de alambre en este momento fueron respectivamente del 0,51% y el 1,04%, y la tasa de recuperación del catalizador pulverizado o degradado fue sustancialmente del 100%.

50 La tasa de recuperación del catalizador pulverizado o degradado se obtuvo eliminando el catalizador de relleno sin pulverización o degradación y se representó como una razón con respecto al catalizador total eliminado siguiendo las definiciones de 1) la razón de polvo y 2) la razón de craqueo.

Ejemplo 8 (referencia)

Se permitió que cayeran 580 g del catalizador de Mo-Bi, como único catalizador, desde el extremo del embudo de relleno en 60 segundos en las mismas condiciones que en el ejemplo 7 excepto porque el ángulo de la inclinación de la porción de red de alambre del embudo de relleno se cambió a 50°. La razón de polvo y la razón de craqueo del catalizador separado por debajo de la red de alambre en este momento fueron respectivamente del 0,6% y el 0,84%, y la tasa de recuperación y separación del catalizador en la red de alambre fue aproximadamente del 90%.

Ejemplo 9 (referencia)

El catalizador se relleno en el tubo de reacción del reactor multitubular de lecho fijo usando un embudo de relleno con una red de alambre mostrado en la figura 6. El embudo de relleno tenía una malla de red de alambre de 4 mm y un ángulo de inclinación de la porción de red de alambre de 45°. Se colocó un cubo de polietileno en la porción inferior del embudo de relleno. Se permitió que cayeran 175 g del catalizador de Mo-Bi y 220 g de un diluyente desde el extremo del embudo de relleno en 40 segundos. La razón de polvo y la razón de craqueo del catalizador separado por debajo de la red de alambre en este momento fueron respectivamente del 0,51% y el 1,29%, y la tasa de recuperación del catalizador pulverizado o degradado fue del 95%.

A continuación en el presente documento, los catalizadores para relleno usados en los ejemplos 10 a 13 se prepararon de la siguiente manera.

Se disolvieron 94,1 g de paramolibdato de amonio en 400 ml de agua pura mediante calentamiento. A continuación, se disolvieron 7,18 g de nitrato férrico, 25,8 g de nitrato de cobalto y 38,7 g de nitrato de níquel en 60 ml de agua pura mediante calentamiento suave. Las dos mezclas líquidas se mezclaron gradualmente con una agitación suficiente.

A continuación, al líquido mezclado (suspensión), se añadió una mezcla líquida que contenía 0,85 g de bórax, 0,38 g de nitrato de sodio y 0,36 g de nitrato de potasio disueltos en 40 ml de agua pura mediante calentamiento suave y se agitó suficientemente. Después, se añadieron 57,8 g de subcarbonato de bismuto y 64 g de sílice a la suspensión para su mezcla con agitación. La suspensión se sometió a secado mediante calentamiento, y después a tratamiento térmico en aire a 300°C durante 1 hora. El sólido obtenido se moldeó en cilindros que tenían un diámetro exterior de 6 mm, un diámetro interior de 2 mm y una altura de 6 mm a través de compresión de comprimidos usando un dispositivo de moldeo compacto. Los cilindros se calcinaron en un horno de mufla a 480°C durante 8 horas, para obtener de ese modo un catalizador. El catalizador obtenido es un óxido mixto que tiene la siguiente razón atómica, que es una razón de composición de componentes de metal del catalizador calculados a partir de las materias primas.

Mo:Bi:Co:Ni:Fe:Na:B:K:Si = 12:5:2:3:0,4:0,2:0,2:0,08:24

El catalizador obtenido fue un catalizador de Mo-Bi moldeado en cilindros que tenían un diámetro exterior de 6 mm, un diámetro interior de 2 mm y una altura de 6 mm a través de compresión de comprimidos. Se usaron como sustancia inerte bolas de mullita esféricas que tenían un diámetro exterior de 6 mm para la dilución (diluyente).

La pulverización y la degradación se definen de la siguiente manera:

1) razón de polvo: una razón de polvo que se ha hecho pasar a través de un filtro de 14 de malla con respecto al catalizador normal total; y

2) razón de craqueo: una razón de catalizador craqueado con respecto al catalizador normal total.

Ejemplo 10 (referencia)

Se fijó un resorte de acero inoxidable en la porción inferior de una tubería recta de acero inoxidable que tenía un diámetro interior de 26,6 mm y una longitud de tubería de 4,4 m en una posición 50 mm por encima de la porción inferior de la tubería recta. Una cadena de acero inoxidable que tenía una longitud de 2,65 m y que consistía en una pieza de anillo ovalada que tenía un diámetro de alambre de 1,5 mm y un diámetro exterior de 6 mm x 9 mm se suspendió (distancia de caída libre de 1,7 m) de la porción superior de un tubo de reacción. Se rellenaron 650 g del catalizador de Mo-Bi como único catalizador permitiendo que el catalizador cayera desde la porción superior. Obsérvese que la distancia entre el extremo inferior de la cadena y el extremo superior de la capa de catalizador era de 5 cm. La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,2% y el 3,1%.

Ejemplo comparativo 5

Se rellenaron 650 g del catalizador de Mo-Bi como único catalizador permitiendo que el catalizador cayera tal como en el ejemplo 10 excepto porque no se usó una cadena (distancia de caída libre de 4,35 m). La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,9% y el 25,0%.

Ejemplo 11 (referencia)

5 Se fijó un resorte de acero inoxidable en el tubo de reacción del ejemplo 10 en una posición a 1,55 m por encima de la porción inferior del tubo de reacción. Una cadena que tenía una longitud de 1,85 m se suspendió (distancia de caída libre de 1,0 m) de la porción superior del tubo de reacción. Se rellenó un catalizador diluyente que contenía 195 g del catalizador de Mo-Bi y 240 g del diluyente mezclado permitiendo que el catalizador cayera desde la porción superior. Obsérvese que la distancia entre el extremo inferior de la cadena y el extremo superior de la capa de catalizador era de 5 cm. La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,4% y el 4,8%.

Ejemplo comparativo 6

15 Se rellenó el catalizador diluyente en el ejemplo 11 permitiendo que el catalizador cayera tal como en el ejemplo 11 excepto porque no se insertó una cadena (distancia de caída libre de 2,85 m). La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,9% y el 19,4%.

Ejemplo 12

20 Se fijó un resorte de acero inoxidable en el tubo de reacción del ejemplo 10 en una posición a 2,55 m por encima de la porción inferior del tubo de reacción. Una cadena que tenía una longitud de 0,9 m se suspendió (distancia de caída libre de 0,95 m) de la porción superior del tubo de reacción. Se rellenó un catalizador diluyente que contenía 140 g del catalizador de Mo-Bi y 345 g del diluyente mezclado permitiendo que el catalizador cayera desde la porción superior. Obsérvese que la distancia entre el extremo inferior de la cadena y el extremo superior de la capa de catalizador era de 50 cm. La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,3% y el 5,6%.

Ejemplo comparativo 7

30 Se rellenó el catalizador diluyente en el ejemplo 12 permitiendo que el catalizador cayera tal como en el ejemplo 12 excepto porque no se insertó una cadena (distancia de caída libre de 1,85 m). La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,6% y el 13,4%.

Ejemplo 13 (referencia)

35 Se fijó un resorte de acero inoxidable en la porción inferior de una tubería recta de policarbonato que tenía un diámetro interior de 24,0 mm y una longitud de tubería de 1,0 m. Una cadena que tenía una longitud de 0,7 m se suspendió (distancia de caída libre de 0,3 m) de la porción superior del tubo de reacción. Se rellenaron 35 g del catalizador de Mo-Bi como único catalizador permitiendo que el catalizador cayera. Obsérvese que la distancia entre el extremo inferior de la cadena y el extremo superior de la capa de catalizador era de 2 cm. La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,3% y el 0,9%.

Ejemplo comparativo 8

45 Se rellenaron 35 g del catalizador de Mo-Bi como único catalizador permitiendo que el catalizador cayera tal como en el ejemplo 13 excepto porque no se insertó una cadena (distancia de caída libre de 1,0 m). La razón de polvo y la razón de craqueo en este momento fueron respectivamente del 0,3% y el 3,0%.

**Aplicabilidad industrial**

50 Según la presente invención, puede proporcionarse un método para la oxidación catalítica en fase de vapor que logra resultados satisfactorios tales como impedir con eficacia la formación de puntos calientes, producir un gran volumen del gas producto de reacción y prolongar la vida útil de catalizador. Estos resultados satisfactorios pueden obtenerse usando el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción, haciendo circular un medio de calentamiento por el exterior de los tubos de reacción y alimentando el gas materia prima en el interior de los tubos de reacción rellenos con el catalizador.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la oxidación catalítica en fase de vapor para obtener un gas producto de reacción usando un reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo dotado de una pluralidad de tubos de reacción, haciendo circular un medio de calentamiento por el exterior de los tubos de reacción, y alimentando un gas materia prima en el interior de los tubos de reacción rellenos con un catalizador, en el que el método comprende:

5                   predecir estados de reacción en el interior de los tubos de reacción; y

10                   cambiar las especificaciones de relleno de catalizador de los tubos de reacción según los resultados de predicción de modo que se reduzca la no uniformidad de los estados de reacción entre los tubos de reacción, en el que

15                   se predicen los estados de reacción en el interior de los tubos de reacción conociendo los estados térmicos en el interior de los tubos de reacción a través de un análisis de simulación usando un ordenador, y se lleva a cabo un análisis de fluidos de un medio de calentamiento a través del análisis de simulación usando un ordenador, en el que el método comprende además:

20                   determinar temperaturas máximas de las capas de catalizador de los tubos de reacción respectivos a través del análisis de simulación y un valor promedio de las temperaturas máximas que representan un reactor completo basándose en los resultados de las temperaturas máximas respectivas,

25                   comparar el valor promedio de las temperaturas máximas y las temperaturas máximas de los tubos de reacción respectivos, y

30                   cambiar las especificaciones de relleno de catalizador para los tubos de reacción que tengan una diferencia de temperatura de 15°C o más con la temperatura máxima promedio, en el que se cambian las especificaciones de relleno de catalizador para reducir las temperaturas en el interior de las capas de catalizador,

35                   en el que las especificaciones de relleno de catalizador incluyen elementos de un tipo de catalizador, una cantidad de catalizador, una forma de catalizador, un método de dilución para el catalizador y longitudes de las zonas de reacción.
2. Método para la oxidación catalítica en fase de vapor según la reivindicación 1, en el que el medio de calentamiento es para absorber el calor de reacción generado desde los tubos de reacción.
3. Método para la oxidación catalítica en fase de vapor según la reivindicación 1, en el que se llevan a cabo el análisis de fluidos del medio de calentamiento y un análisis de calor de reacción en el interior de los tubos de reacción a través del análisis de simulación usando un ordenador.
4. Método para la oxidación catalítica en fase de vapor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el método comprende además:

45                   detener la alimentación del gas materia prima a los tubos de reacción para una parte de los tubos de reacción entre la pluralidad de tubos de reacción en el reactor del tipo de intercambiador de calor multitubular de lecho fijo.

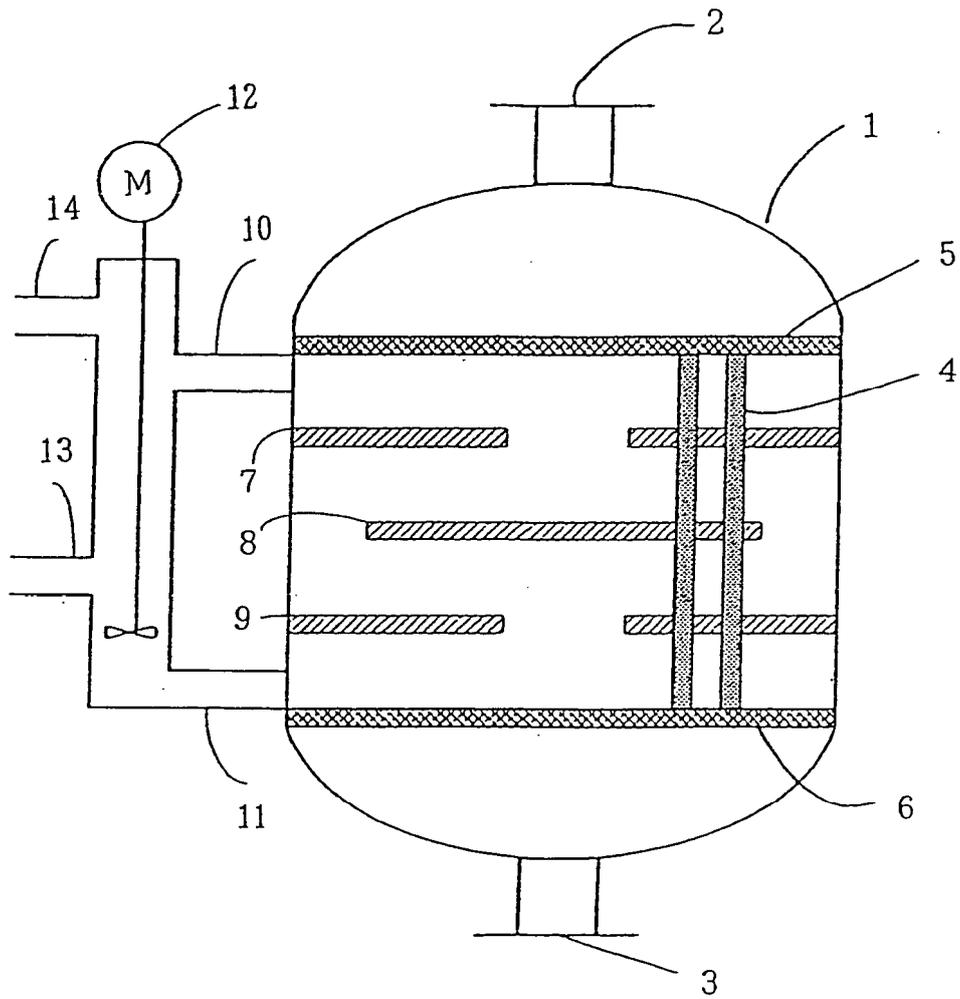


FIG 1

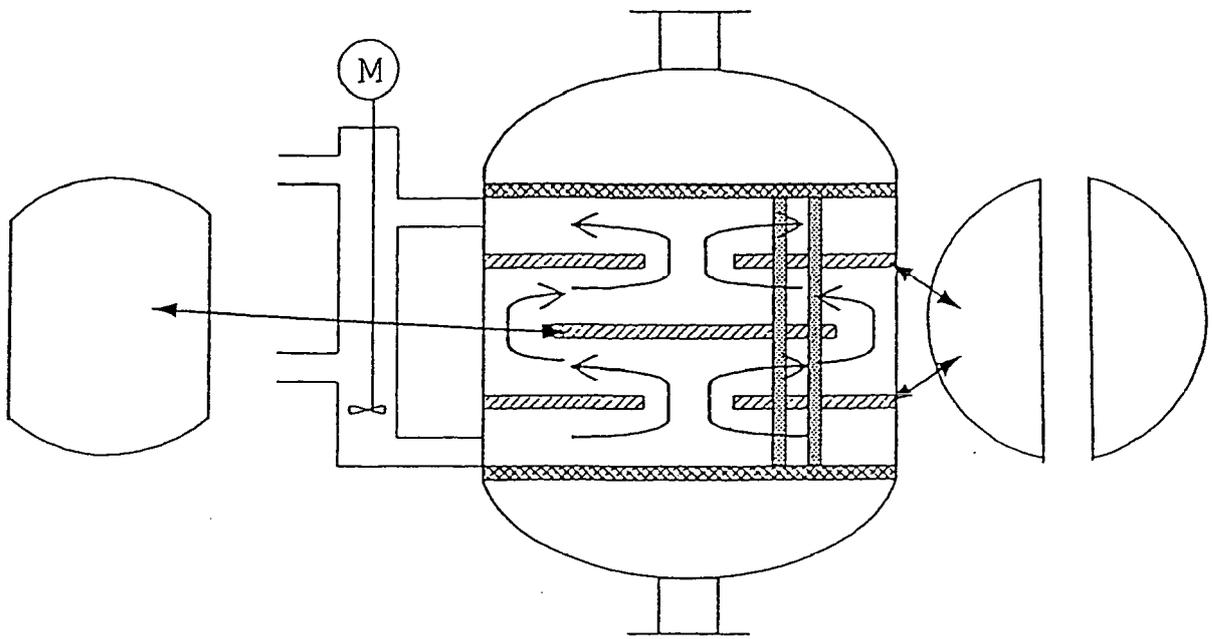
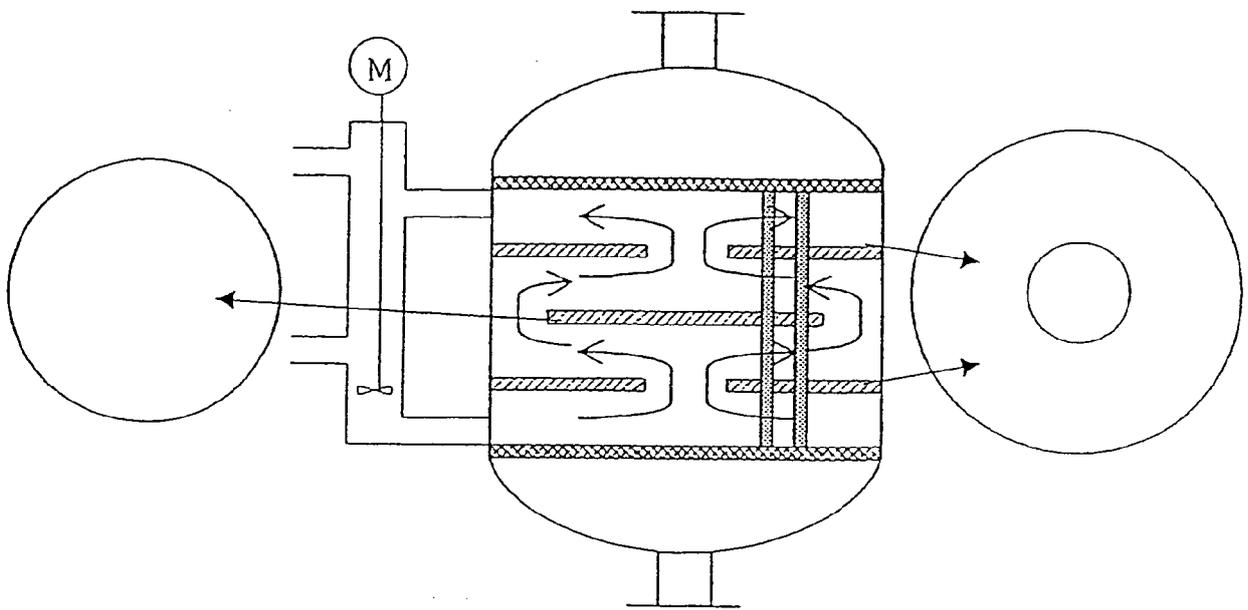
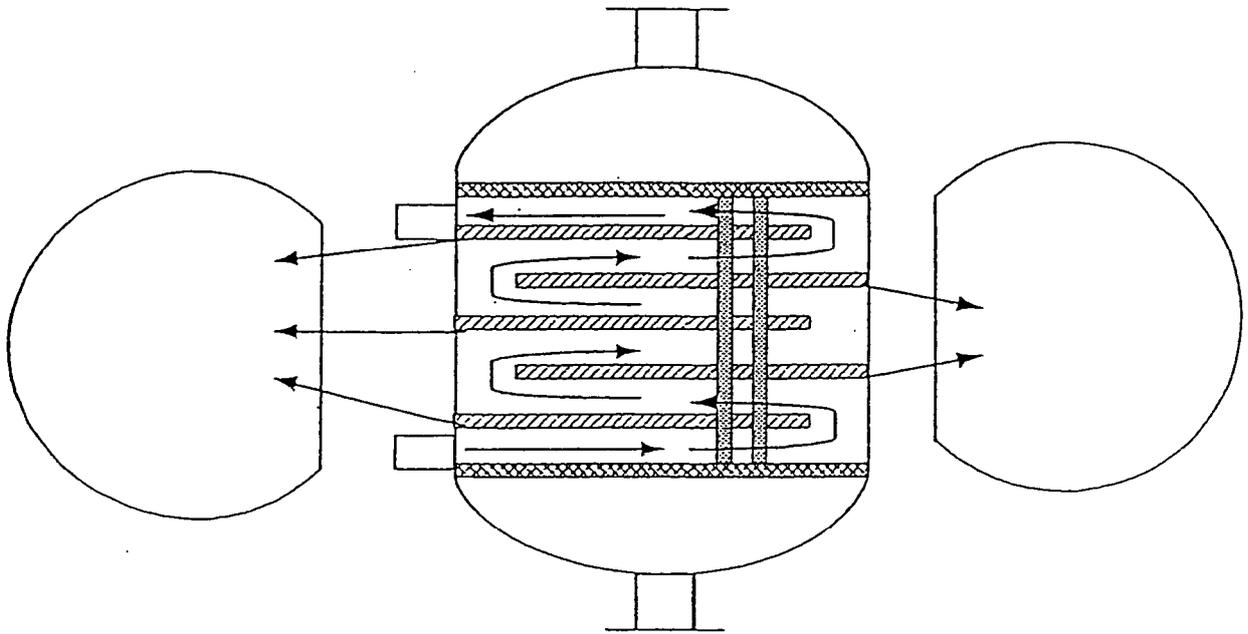


FIG 2



F I G 3



F I G 4

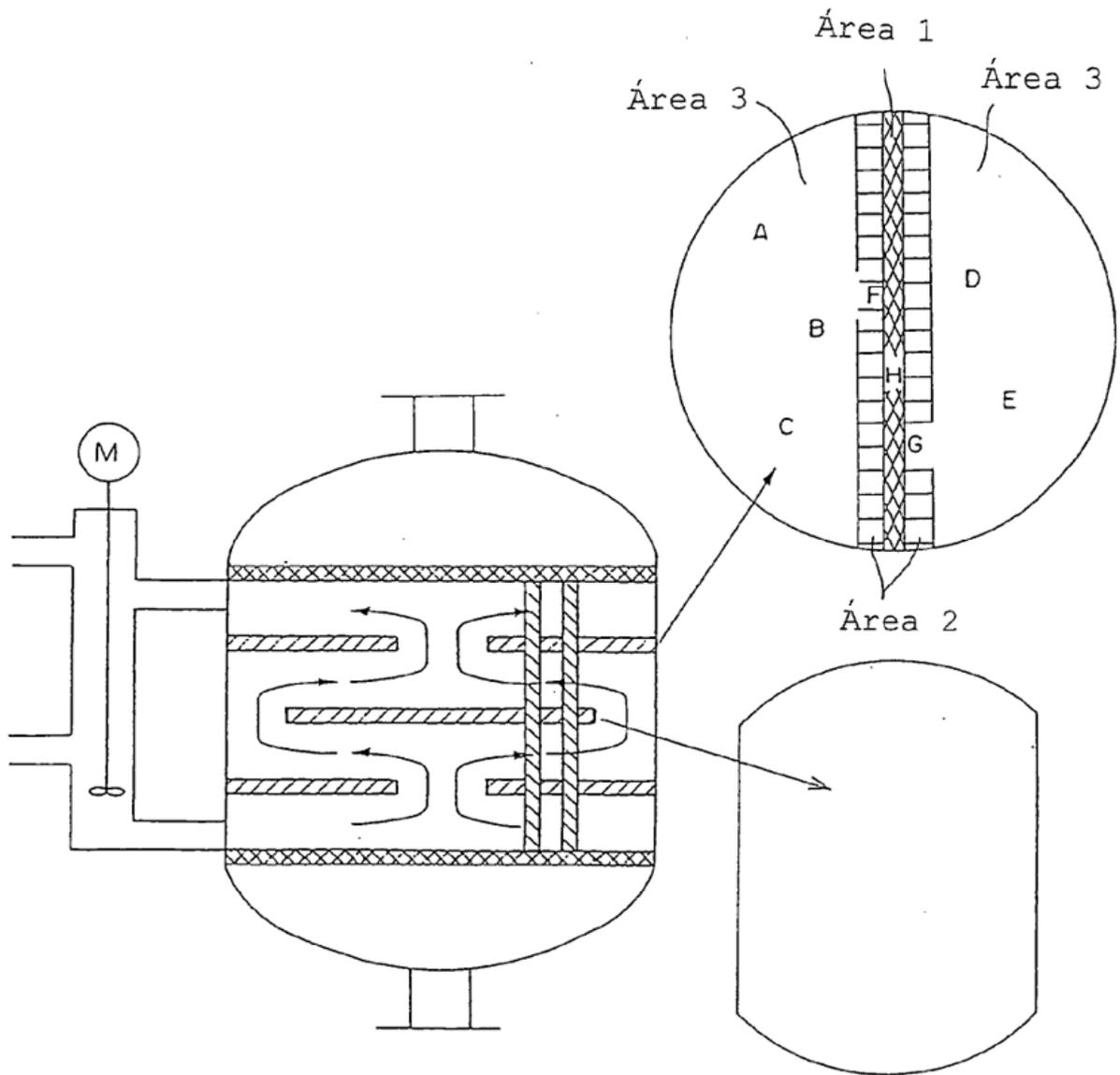
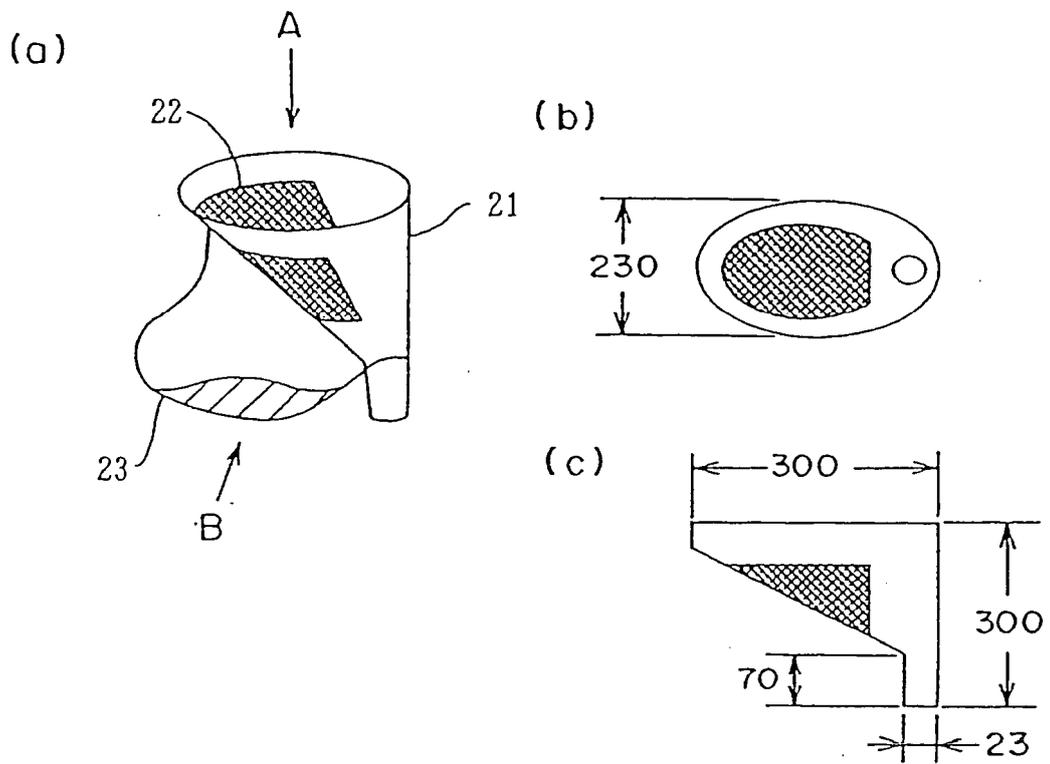
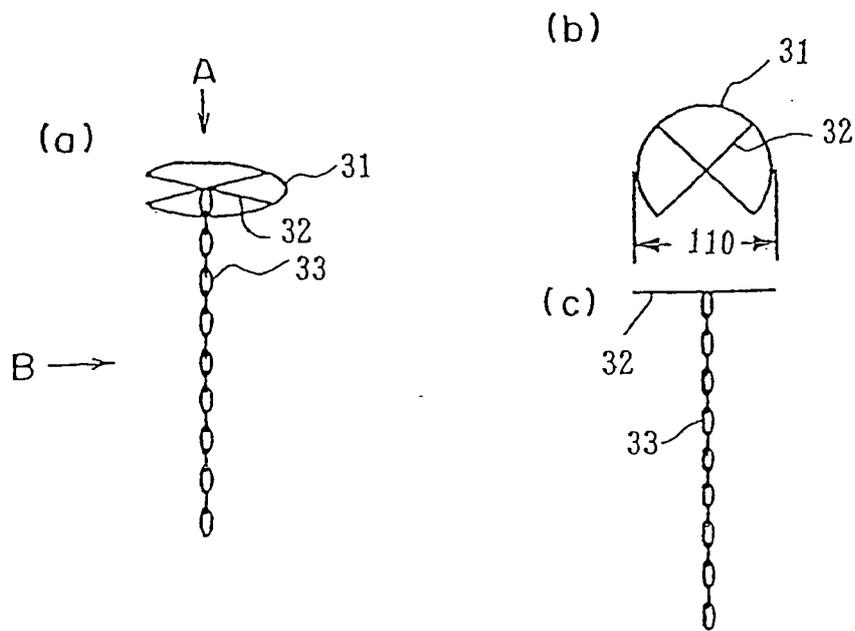


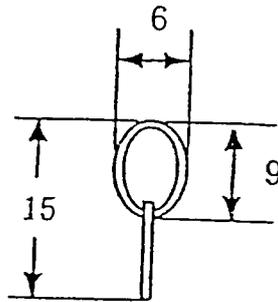
FIG 5



F I G 6



F I G 7



F I G 8